

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
FONDO SOCIALE EUROPEO - F.S.E.



Unione europea
Fondo sociale europeo

Programma Operativo Nazionale 2000/2006
“Ricerca Scientifica, Sviluppo Tecnologico, Alta Formazione”
Misura III.4 – “Formazione Superiore e Universitaria”

Dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione

indirizzo in
Tecnologie e Sistemi Intelligenti per l'Automazione della Produzione
XVII ciclo

TESI DI DOTTORATO

**MATERIALI METALLICI IN AMBIENTI CORROSIVI ALLE ALTE
TEMPERATURE: CONFRONTI E IMPIEGHI**

COORDINATORE
CH.MO PROF. ING.
NINO GRIZZUTI

CANDIDATO
LORENZO ROSSI

TUTOR
CH.MO PROF. ING.
GIUSEPPE GIORLEO

Anno Accademico 2004-2005

Indice

Capitolo 1 – AMBIENTI ALLE ALTE TEMPERATURE, ELEMENTI DI LEGA

1.1	Introduzione.....	- 6 -
1.2	Ambiente, temperatura, materiali.....	- 8 -
1.3	Caratteristiche dei metalli di lega.....	- 20 -
1.4	Getti e semilavorati.....	- 24 -

Capitolo 2 – LA CORROSIONE ALLE ALTE TEMPERATURE

2.1	Assottigliamento, forature localizzate, fratture.....	- 28 -
2.2	Meccanismi di corrosione.....	- 30 -
2.3	L'ossidazione.....	- 37 -
2.4	Pilling–Bedworth ratios.....	--37-
2.5	Considerazioni termodinamiche e cinetiche.....	- 40 -
2.6	Metodi comuni per il controllo della corrosione.....	- 43 -

Capitolo 3 – LEGHE CONVENZIONALI PER LE ALTE TEMPERATURE

3.1	Classificazione delle leghe convenzionali.....	- 46 -
3.2	Acciai al Carbonio.....	- 48 -
3.3	Acciai inossidabili.....	- 50 -
3.3.1	Acciai inossidabili ferritici.....	- 51 -
3.3.2	Acciai inossidabili martensitici.....	- 54 -
3.3.3	Acciai inossidabili austenitici.....	- 56 -
3.4	Acciai inossidabili duplex.....	- 59 -
3.5	Resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili.....	- 60 -
3.6	L' influenza degli elementi alliganti.....	- 63 -

3.7	Nuove tipologie di acciai inossidabili	- 64 -
3.8	Sviluppi futuri.....	- 65 -

Capitolo 4 – LE SUPERLEGHE

4.1	Introduzione.....	- 68 -
4.2	Le superleghe a base Nichel.....	- 70 -
4.3	Superleghe base Nichel-Ferro.....	- 72 -
4.4	Tipologie di superleghe base Ni-Fe.....	- 73 -
4.5	Elementi indurenti per soluzione.....	- 75 -
4.6	Elementi indurenti per precipitazione.....	- 76 -
4.7	Altri elementi con effetti benefici.....	- 76 -
4.8	Meccanismi di indurimento.....	- 76 -
4.9	Overaging.....	- 77 -
4.9	Altre fasi.....	- 77 -
4.10	Funzione dei Carburi.....	- 80 -
4.11	Boro ed elementi presenti come tracce.....	- 82 -
4.13	Formazioni delle fasi secondarie.....	- 83 -
4.14	Lavorazioni.....	- 84 -
4.15	Considerazioni finali.....	- 86 -

Capitolo 5 – GLI ODS

5.1	Introduzione.....	- 88 -
5.2	Gli ODS.....	- 88 -
5.3	Effetto degli elementi in lega.....	- 89 -
5.4	Preparazione degli ODS.....	- 90 -
5.4.1	Fasi dettagliate del processo.....	- 91 -
5.4.2	Grain Aspect Ratio.....	- 92 -

5.4.3	Lo scorrimento dei bordi di grano, il rafforzamento.....	- 93 -
5.5	Tipologie di ODS.....	- 95 -
5.6	Proprietà di resistenza meccanica e resistenza alla corrosione.....	- 96 -
5.7	Conclusioni.....	- 96 -

Capitolo 6 – PROCESSI DI DEPOSIZIONE E DI RIVESTIMENTI TERMICI

6.1	Introduzione.....	- 98 -
6.2	Flame spray (Spray a fiamma).....	- 99 -
6.2.1	Wire flame spray (Spray a filo di fiamma).....	- 99 -
6.2.2	Powder flame spray (Spray a polveri fuse).....	- 101 -
6.2.3	Electric Arc spray.....	- 112 -
6.3	Il Plasma Spray.....	- 113 -
6.4	Air Plasma Spray (APS).....	- 122 -
6.5	Inert plasma spray.....	- 128 -
6.6	Vacuum Plasma Spray (VPS).....	- 130 -
6.7	Underwater Plasma Spray (UPS).....	- 132 -
6.8	Plasma ad arco semi-trasferito.....	- 133 -
6.9	Il Bond Coat.....	- 134 -
6.10	Conclusioni.....	- 138 -

Capitolo 7 – CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DEL COMPORTAMENTO AD OSSIDAZIONE AD ALTA TEMPERATURA DI ALCUNI MATERIALI TIPO

7.1	Materiali impiegati.....	- 140 -
7.2	Prove di ossidazione in aria.....	- 140 -
7.3	Procedure sperimentali.....	- 141 -
7.4	Caratterizzazione microstrutturale degli acciai inossidabili e delle superleghe prima della prova di ossidazione.....	- 142 -

7.5	Caratterizzazione microstrutturale degli acciai inossidabili e delle superleghe dopo la prova di ossidazione a 750°C	- 149 -
7.6	Caratterizzazione microstrutturale degli acciai inossidabili e delle superleghe dopo la prova di ossidazione a 950°C	- 158 -
7.7	Analisi della resistenza a ossidazione in aria statica degli acciai inossidabili e delle superleghe	- 167 -
7.7.1	Acciaio inossidabile AISI 304	- 167 -
7.7.2	Acciaio inossidabile AISI 321	- 174 -
7.7.3	Acciaio inossidabile AISI 310	- 178 -
7.7.4	Alloy 600	- 179 -
7.7.5	Alloy 800H	- 184 -
7.8	Misure di peso, dello spessore della scaglia superficiale e della profondità di penetrazione dei prodotti di ossidazione	- 190 -
7.9	Confronto della risposta dei vari materiali testati alla prova di ossidazione a 750°C e 950°C	- 196 -
7.10	Tabelle riepilogative	- 199 -
7.11	Prove di ossidazione in aria a 1050°C	- 201 -
7.12	Conclusioni	- 218 -
	Bibliografia	- 219 -

Capitolo Primo

AMBIENTI ALLE ALTE TEMPERATURE, ELEMENTI DI LEGA

1.1 Introduzione

In questo lavoro si porrà una particolare attenzione al degrado delle leghe di metallo alle alte temperature. In generale, le leghe possono essere ottenute direttamente come getto di fonderia, oppure mediante lavorazioni successive effettuate su un getto di partenza.

Ogni elemento costitutivo della lega ha determinate caratteristiche e proprietà come: il punto di fusione, il punto di ebollizione, la struttura atomica, la configurazione microcristallina, la densità etc.; ciò equivale a dire che i materiali alliganti rispondono in modo differente alle esigenze della lega, potendone influenzare il comportamento, e nel caso in discussione, con lo scopo ben preciso di aumentarne l'efficacia alle alte temperature. Una corretta progettazione, congiuntamente alla scelta del materiale più adatto, può essere decisiva nella prevenzione della corrosione, ma, nonostante ciò, specifici problemi possono richiedere l'opinione di specialisti del settore.

Occorrerà tener conto degli ambienti in cui si opera in modo da dimensionare lo spessore del metallo, fattore cruciale nella valutazione dell'assottigliamento delle pareti dovuto alla corrosione. Ciò è particolarmente importante nella progettazione di serbatoi e recipienti in pressione contenenti fluidi: in questi casi, se possibile, occorrerà utilizzare materiali galvanicamente simili per l'intera struttura.

Qualora la lega più adatta dovesse essere un acciaio al Carbonio o un basso-legato si dovrà evitare, per quanto possibile, il ricorso ad acciai con resistenza meccanica molto elevata, suscettibili di corrosione sotto sforzo per infragilimento causato da Idrogeno.

Nella progettazione di impianti termici occorrerà evitare la formazione di zone surriscaldate, comunque più calde del necessario e ciò allo scopo di ottenere gradienti di temperatura uniformi [1,2,3].

In *tabella* sono elencati i materiali metallici comunemente utilizzati per le applicazioni alle alte temperature.

Common name	UNS alloy number	Generic family
6	R30016	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
25	R30605	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
188	R30188	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
214	N07214	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
230	N06230	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
263	N07041	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
304	S30400	Austenitic stainless steel
310	S31000	Austenitic stainless steel
316	S31600	Austenitic stainless steel
330	S33000	Austenitic stainless steel
333	N06333	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
410	S41000	Martensitic stainless steel
430	S43000	Ferritic stainless steel
446	S44600	Ferritic stainless steel
556	R30556	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
600	N06600	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
601	N06601	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
617	N06617	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
625	N06625	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
718	N07718	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
825	N08825	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
2205	S31803	Duplex stainless steellex
1Cr-0.5Mo	K11597	Steel
2.25Cr-1Mo	K21590	Steel
253 MA	S30815	Austenitic stainless steel
5Cr-0.5Mo	K41545	Steel
6B	R30016	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
800 H	N08810	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
9Cr-1Mo	S50400	Steel
ACI HK	J94224	Cast SS
Alloy 150(UMCo-50)		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Alloy HR-120		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Alloy HR-160		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Carbon Steel	G10200	Steel
Copper	C11000	Copper
Incoloy DS		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Incoloy 801		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Incoloy 803		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Inconel 602		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Inconel 671		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Multimet	R30155	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Nickel	N02270	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
René 41		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
RA330	N08330	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
S	N06635	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
Waspaloy		Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy
X	N06002	Ni-, Ni-Fe-, Co-base alloy

1.2 Ambiente, temperatura, materiali

Ambiente

La corrosione alle alte temperature è influenzata dall'ambiente e dai suoi contaminanti. Ambienti tipici sono: l'aria, l'atmosfera di combustione, le atmosfere di carburazione o nitrurazione, i sali fusi, ed infine le atmosfere protettive. Queste ultime sono utilizzate per evitare che le parti metalliche formino ossidi pesanti durante il trattamento termico.

L'ambiente può essere contaminato da impurità che accelerano enormemente la velocità con cui avviene il fenomeno corrosivo. Alcuni di questi contaminanti sono: i solfuri, il Vanadio e il Sodio, che generalmente provengono dal combustibile utilizzato, dai lubrificanti e da altre sostanze che partecipano al processo.

Le modalità di corrosione alle alte temperature responsabili della degradazione degli impianti per trattamento termico sono:

- ✦ ossidazione;
- ✦ corrosione in camere per carburazione;
- ✦ corrosione in ambienti solforizzanti;
- ✦ corrosione da sali liquidi sciolti;
- ✦ corrosione da polveri di metallo.

La corrosione e l'ossidazione saranno oggetto di studio, mentre le altre modalità sono sviluppate in altri contesti [4]. L'ossidazione è probabilmente la modalità predominante di corrosione alle alte temperature; nell'ambito di questo lavoro si farà riferimento a quella che coinvolge l'aria o l'atmosfera di combustione con pochissimi contaminanti o in totale assenza di essi.

Gli acciai al Carbonio e le leghe di acciaio generalmente hanno una adeguata resistenza all'ossidazione, vite utili ragionevoli, sempre che l'intervallo di temperatura si aggiri intorno i 540°C [6]. In intervalli non superiori a 870°C, l'acciaio inossidabile resistente al calore (come i tipi: AISI 304, 316, 446) dimostra di resistere bene al fenomeno della corrosione [7]. *È da tener presente che in letteratura sono stati raccolti pochi dati riguardo l'ossidazione di questi metalli a queste temperature.* Se la temperatura cresce oltre gli 870°C, molti acciai inossidabili soffrono di una rapida ossidazione [8]. Per queste temperature si utilizzano delle leghe speciali dette superleghe, generalmente a base Nichel, che sono ad alta performance ed hanno dimostrato di essere efficaci anche in dei test di ossidazione ciclica condotti in aria [9,10].

Si considerino i seguenti esempi di situazioni tipiche al fine di evidenziare i materiali e gli ambienti:

Fornace per trattamenti termici

I risultati di un test in fornace, dopo 25h di carburazione effettuate a 1095°C in una miscela di gas con 2% in volume di CH₄, e 98% di H₂, evidenziano una riduzione in peso in ordine crescente per i seguenti materiali Inconel 600, Incoloy 800, 310, 309 [11,12,13]. Si osserva, inoltre, che gli ambienti di una fornace possono essere contaminati dalla presenza di Zolfo, generalmente proveniente dai carburanti e che può provocare un attacco da solfurazione (precipitazione di Zolfo nella lega) in grado di ridurre significativamente la vita utile dei componenti [14]. I test che coinvolgono leghe commerciali, in merito alla solfurazione, hanno esaminato solo un numero ridotto di leghe per ogni caso; tuttavia una classifica oggettiva riporterebbe, in ordine, le leghe a base Cobalto, quelle a base Ferro e quelle a base Nichel, quali migliori secondo il test di cui al [15]. Alcuni trattamenti termici coinvolgono metalli fusi, ad esempio il Piombo è utilizzato come mezzo di trattamento termico; il bagno di Zinco è invece utilizzato nei processi galvanici [16]. Durante il processo di carburazione l'ambiente circostante è caratterizzato da una alta percentuale di Carbonio, più alta della percentuale del componente di lega, dunque si trasferisce C dall'ambiente alla lega. La lega carburizzata diventa fragile. Le superleghe a base Nichel hanno dimostrato di essere più resistenti alla carburazione rispetto agli acciai inossidabili.

Il metal dusting (impolveramento da polveri di metallo) è una frequente causa di innesco di corrosione, associato alle fornaci nelle quali si effettua la carburazione del metallo. La lega normalmente soffre di un decadimento rapido, causato dalla fuliggine di Carbonio, carburi metallici, e ossidi di metallo. Normalmente l'attacco ossidativo ha inizio sulla superficie metallica che è in contatto con il materiale refrattario della fornace [17].

Questo tipo di ossidazione può portare al perforamento della lega, come è accaduto in un test effettuato sulla lega Multimet [18]. Il problema delle polveri si pone anche per le superleghe, tuttavia la presenza dello stato protettivo di ossido di Alluminio migliora di molto la resistenza corrosiva rispetto a quelle che generano uno stato di ossido di Cromo.

Apparecchiature per il trattamento delle emissioni

La scelta dei materiali per le attrezzature per il controllo delle emissioni può risultare molto complessa a causa della varietà dei componenti corrosivi esistenti e degli ambienti.

Ad esempio, nel caso degli impianti di generazione di potenza che utilizzano carbone come combustibile, un ruolo molto importante è ricoperto dal controllo delle emissioni di diossido di Zolfo SO_2 ; tale controllo si può attuare o rimuovendo lo Zolfo dal carbone prima di bruciarlo oppure con desolfurazione del flue gas FGD mediante apposite apparecchiature per il “lavaggio” del flue gas.

Negli impianti per il trattamento del flue gas si utilizza un’ampia serie di materiali che comprendono: metalli, rivestimenti organici, materiali plastici, ceramici e inorganici.

Per quanto riguarda i metalli si spazia dall’acciaio al Carbonio fino alle leghe base Nichel: queste due tipologie, sono di gran lunga le più utilizzate nel caso di sistemi FGD.

Dove il pH è neutro o più elevato, gli acciai inossidabili austenitici, come i tipi AISI 304, 316 e 317, performano meglio degli altri anche ad alte temperature.

Se il pH non supera 4 e il contenuto di cloruri è basso (meno di 100 ppm) con temperature di circa 65°C : Incoloy 825, Inconel 625, Hastelloy g-3 sono generalmente ben accette.

Quando il contenuto di cloruri è maggiore dello 0.1% e il pH prossimo a due solo la Hastelloy C-276, G, G-3 e la Inconel 625 possono essere utilizzate con successo, mentre le altre leghe su menzionate sono soggette a vaiolatura e spaccatura. Per condizioni caratterizzate da pH inferiore a 1 e contenuto di cloruri superiore a 0.1%, l’unica lega a dare buoni risultati è la Hastelloy C-276 o qualche suo equivalente. In termini di scelta del materiale, maggiore è la percentuale di Molibdeno, maggiore è la resistenza del materiale nei sistemi di lavaggio del flue gas.

Impianti di trattamento del flue gas

Il trattamento di diversi gas di scarico, provenienti da diversi processi tecnologici, necessita di una scelta ad hoc dei materiali metallici resistenti alle alte temperature.

I gas di scarico possono essere classificati in base al grado decrescente di corrosività, avremo quindi :

- ✦ gas di scarico provenienti da industrie chimiche;
- ✦ gas di scarico provenienti da rifiuti solidi urbani;
- ✦ liquami di fogna.

I gas di scarico industriale sono caratterizzati da temperature estremamente elevate, anche 1000°C , con presenza di composti alogenati.

Molto spesso si bruciano idrocarburi clorinati e materiali plastici che generano HCl, HF, etc.

A causa delle alte temperature, della presenza di cloruri e a causa del fatto che il gas viene saturato con vapore acqueo durante il trattamento, molto pochi sono i materiali in grado di fornire una buona performance. Il problema maggiore non riguarda la corrosione uniforme, ma la foratura localizzata e la corrosione per spaccatura di molti metalli. In particolar modo, la corrosione da cloruri attacca molto severamente gli acciai inossidabili austenitici.

I materiali che sono risultati operare molto bene sono alcune leghe ad alto contenuto di Nichel, come Hastelloy C-276, Inconel 625, etc..

Nel caso dell'incenerimento dei rifiuti solidi, generalmente, il contenuto di cloruri è più basso. Le attrezzature che devono bruciare rifiuti con grande percentuale di cellulosa sono soggette a temperature più basse dei gas di scarico, rispetto a quelle dell'incenerimento industriale.

Nonostante ciò i problemi di corrosione sono severi e la selezione dei materiali non differisce di molto da quella del caso industriale.

Nel terzo caso, quando cioè i gas provengono dai liquami, abbiamo attacchi corrosivi e temperature decisamente meno proibitive rispetto ai casi precedenti, questo può essere attribuito alla composizione chimica che generalmente ha come elementi caratterizzanti alcuni composti alogeni, ma in piccola quantità; gli acciai inossidabili 304 e 316 possono allora essere utilizzati per la maggior parte delle applicazioni nei sistemi per l'incenerimento di questi materiali di scarto.

La maggior parte degli elementi contaminanti, in quest'ultimo caso, è costituito da composti di Zolfo sia organici che inorganici.

Motori con turbine a gas

La progettazione dei motori di jet basati su turbine a gas spinge i componenti al loro limite di resistenza meccanica e resistenza termica. I nuovi progetti per aeroplani di linea e militari introducono nuove caratteristiche di resistenza agli urti e di prestazione. Il punto cruciale è che più alta è la temperatura di combustione nel motore, più il motore diventa potente ed efficiente.

Le caratteristiche operative degli ambienti variano ampiamente a seconda delle sezioni del motore considerate e del luogo in cui il motore stesso dovrà operare. Le temperature possono variare dal sottozero fino a circa 1095°C e le velocità di rotazione possono raggiungere più di 15.000 rad/min. Questo significa che bisogna utilizzare diversi materiali per venire incontro alle esigenze progettuali del motore. I materiali più utilizzati per la ventola e la carlinga del motore sono le leghe di Alluminio e Titanio, i materiali plastici, e i materiali compositi di resina su matrice di grafite. Mentre per il compressore di alta pressione si usano leghe di Titanio, superleghe base Nichel come la Inconel 718, e acciai come M152, 17-4PH e A286.

Per il combustore si utilizzano leghe di Nichel o di Cobalto resistenti alle alte temperature, come la Hastelloy X o la Haynes 188.

Componenti aerospaziali

Alcuni dei più significativi miglioramenti delle performance dei materiali sono dovuti alle ricerche e applicazioni del settore aerospaziale. L'evoluzione dei motori a turbine a gas delle navicelle spaziali è dipesa dallo sviluppo di materiali che potessero sopportare le temperature operative molto alte e le tensioni in gioco e mostrassero una resistenza all'ossidazione notevole.

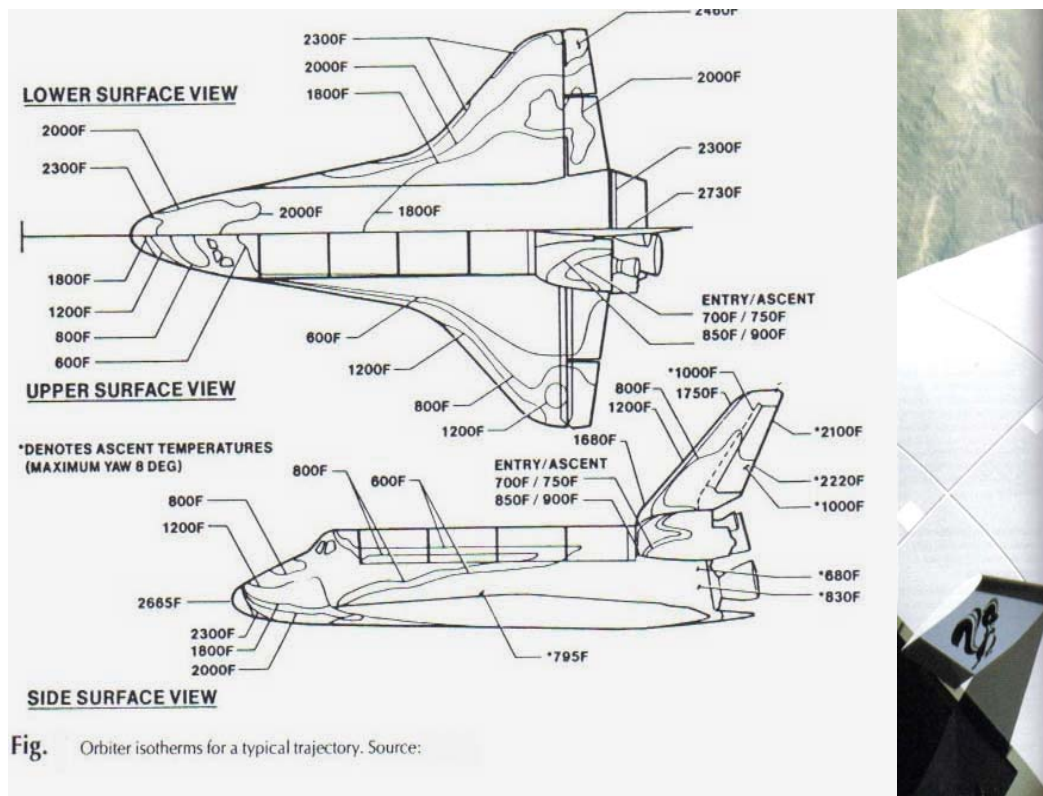
Infatti, lo sviluppo delle superleghe (in particolar modo delle superleghe base Nichel) è stato motivato per lo più dal bisogno di migliorare l'efficienza, l'affidabilità e la vita utile delle turbine a gas. Nonostante vi siano state anche altre applicazioni, attualmente, circa il 90% delle superleghe prodotte sono utilizzate per turbine a gas per un gran numero di applicazioni, che includono quelle aerospaziali, la generazione di elettricità, il pompaggio di petrolio e gas, e la propulsione marina.

Le differenti caratteristiche richieste per le varie applicazioni per specifiche parti del motore e le differenti condizioni operative dei vari tipi di turbine a gas hanno determinato lo sviluppo di numerose superleghe base Nichel, ognuna caratterizzata da specifici livelli di resistenza a creep alle alte temperature, resistenza alla corrosione, resistenza del prodotto e resistenza alla frattura.

Sebbene i materiali metallici siano stati la tipologia di materiali più utilizzata per i componenti da usare alle alte temperature, per veicoli aeronautici e aerospaziali, si sta avendo un utilizzo crescente anche di materiali non metallici, un esempio è costituito dall'utilizzo di materiali ceramici e composti carbonio-carbonio per l'isolamento degli shuttle statunitensi. I materiali ceramici e i composti carbonio-carbonio, non saranno trattati in questo contesto.

Sistemi di protezione termica per gli Shuttle

Il successo dello shuttle spaziale orbitante è dovuto allo sviluppo di un sistema di protezione termica (TPS) completamente riutilizzabile fino a 100 volte. L'elemento chiave del TPS è costituito da migliaia di *piastrelle ceramiche* che proteggono lo shuttle durante il rientro; infatti, durante il rientro nell'atmosfera terrestre, la superficie dello shuttle raggiunge 1260°C. Anche le parti termicamente più sollecitate, come il naso e le estremità portanti delle ali sono rinforzate con composti *carbonio-carbonio* (RCC). La figura seguente sottolinea, le elevatissime temperature a cui è soggetta la carlinga di uno shuttle [45].



Temperature

L'intervallo di temperature considerato per le leghe trattate è schematizzabile con il grafico di figura, il quale riporta sull'asse delle ascisse la temperatura espressa in gradi Celsius, sull'asse delle ordinate la resistenza a rottura delle leghe, pensate raggruppate in diagrammi di Venn (Fig. 1).

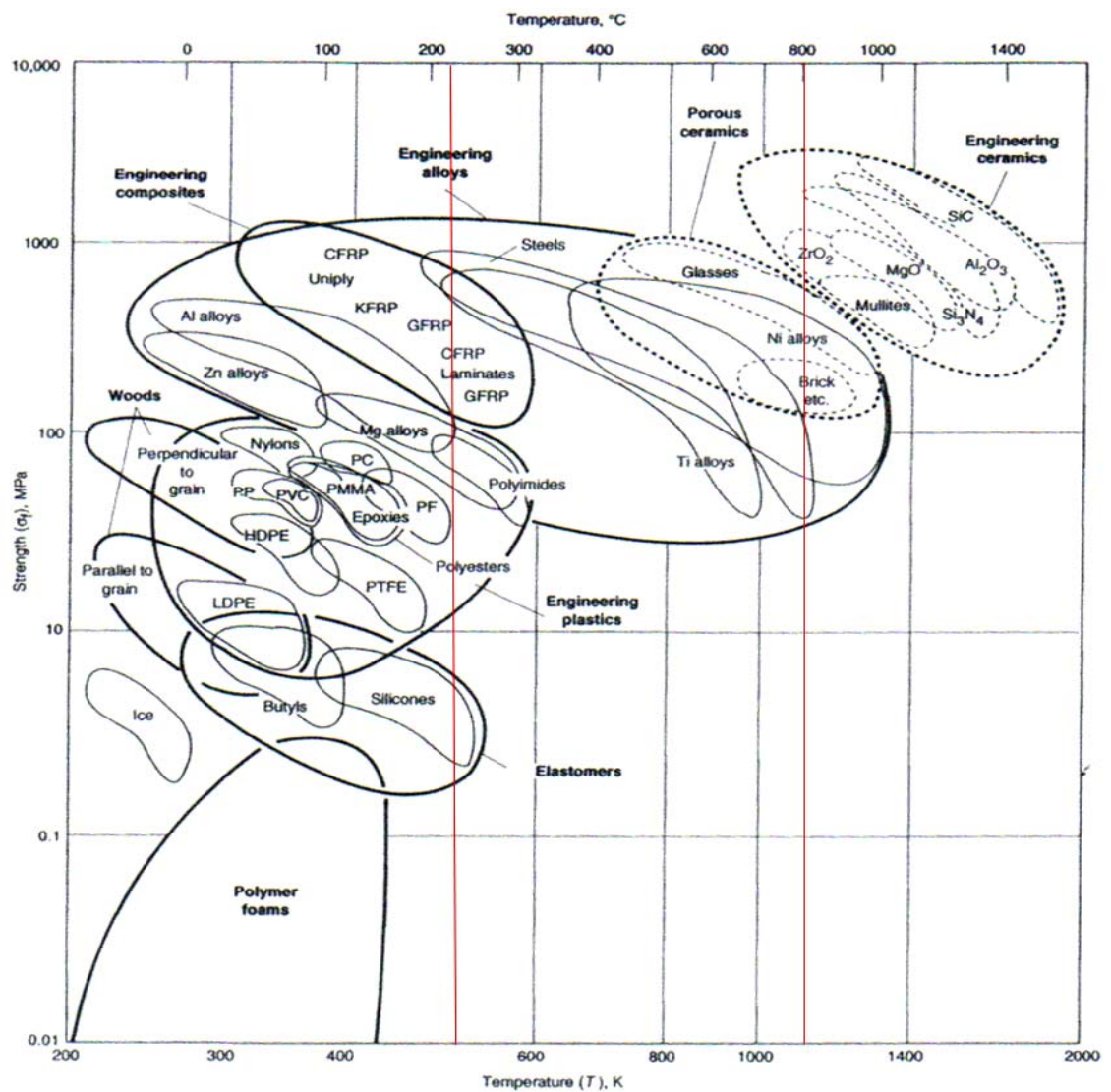


Figura 1

La Fig.2 (Il grafico è puramente descrittivo [46]) caratterizza allo stesso modo della Fig.1 gli intervalli di temperatura dove una tipologia di lega comincia ad essere efficace; procedendo da sinistra verso destra, le leghe migliorano le caratteristiche di resistenza termica, per cui hanno bisogno sempre meno di processi di coating.

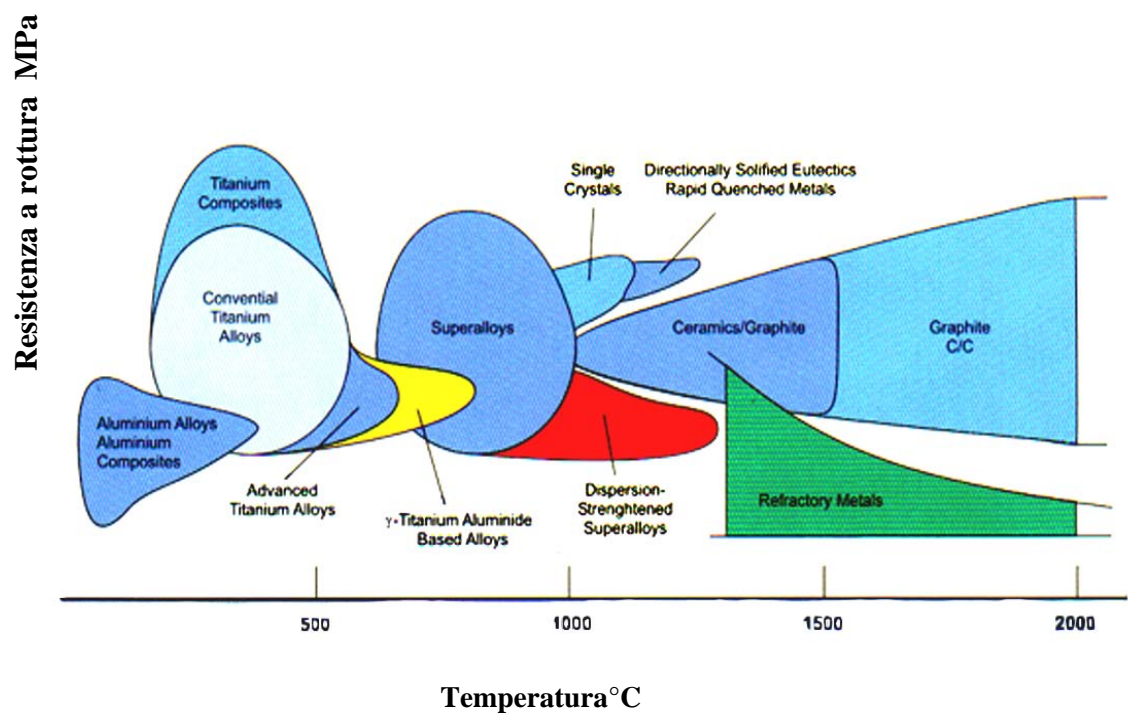


Figura 2

Come si può notare dalla Fig. 3, per ogni range di temperatura esistono specifiche tecniche entro le quali determinate tipologie di leghe conservano le loro proprietà meccaniche. Si identificano valori di temperatura al di sotto dei quali è sconveniente utilizzare leghe altamente performanti, utilizzabili per condizioni certamente più gravose.

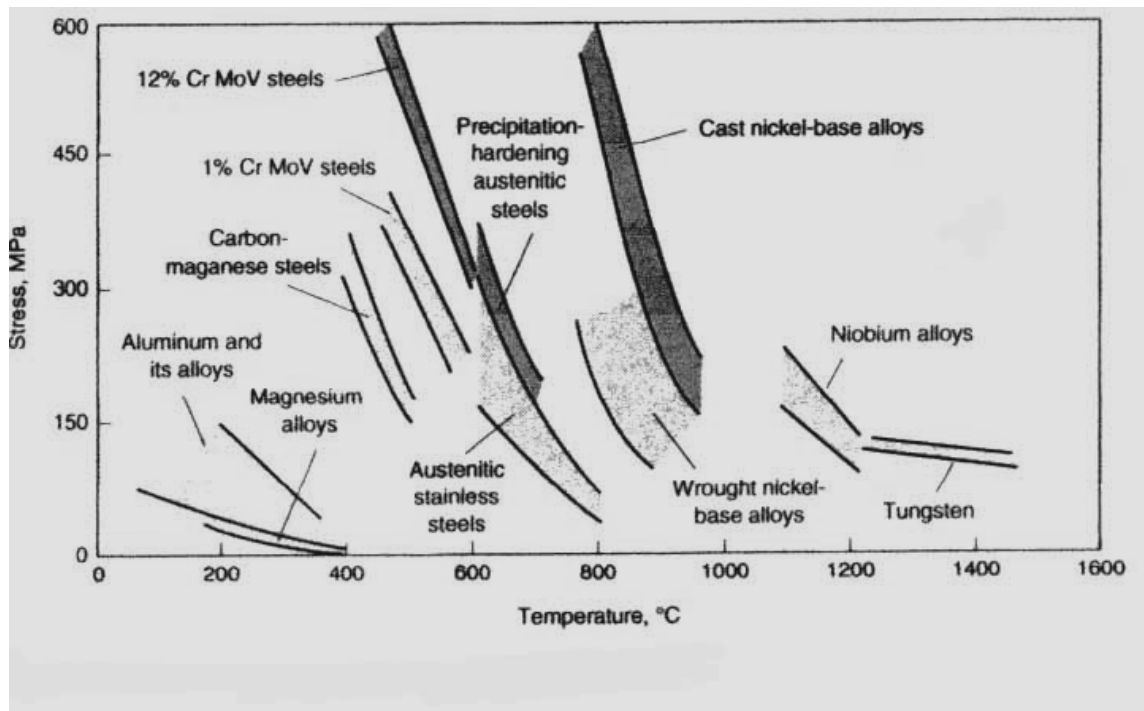


Figura 3

In Fig. 4 è rappresentato un modello di resistenza all'ossidazione alle alte temperature, in un test di resistenza a creep, con un carico applicato costante di 20 ksi, per 10.000 ore di lavoro. Si identificano le superleghe a base Nichel e le leghe di Tungsteno, come più performanti [46].

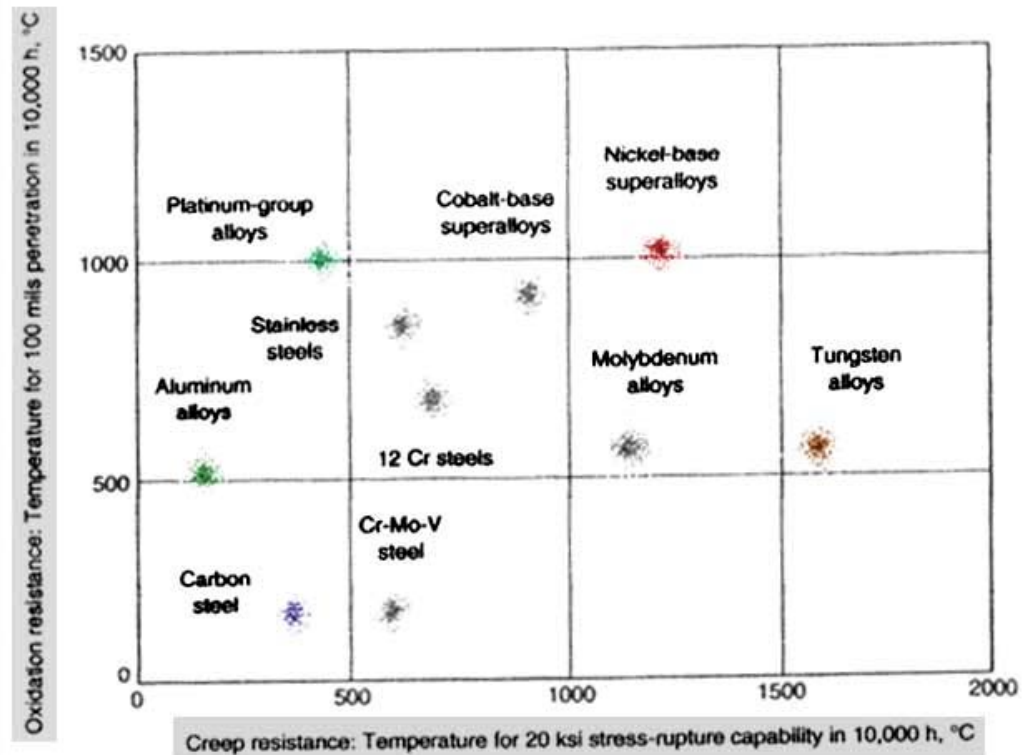


Figura 4

Risulta per cui necessario identificare quali sono le caratteristiche principali di alcuni metalli. In effetti, a seconda delle varie percentuali degli elementi che compongono la lega, varieranno le caratteristiche di resistenza alle alte temperature, non di meno la resistenza alla corrosione e le proprietà di lavorabilità della lega stessa.

I materiali

Molte leghe, della tipologia Fe-Cr-Ni, utilizzate in impianti alle alte temperature hanno essenzialmente una struttura austenitica (i metalli sono in successione decrescente in relazione al tenore di metallo presente nella lega, vedremo in seguito che tali acciai inossidabili appartengono alla *serie “300”*). Tale lega, esposta ad una temperatura dai 540°C ai 900°C, può degenerare nello stato di fragilizzazione sigma; al fine di evitare tale fragilizzazione si possono aggiungere, in proporzioni adeguate, Ni, Cr, C, Si ed ulteriori elementi, ma in percentuali molto modeste [19].

Si osserva che Cr e Si favoriscono la formazione di ferrite, mentre Ni, C, Mn, sono più adatti a generare una struttura austenitica.

L'utilizzo delle leghe Fe-Cr-Ni deve essere limitato per applicazioni caratterizzate da una temperatura stabile e continua, non compresa nel range di temperatura nel quale si ha la formazione dello stato sigma. Alle alte temperature la trasformazione allo stato sigma provoca una trasformazione del materiale da ferromagnetico e poco duro, a fragile e molto duro.

Tutte le leghe del gruppo Fe-Ni-Cr, dette *superleghe a base Ferro-Nichel*, sono completamente austenitiche e non sono sensibili alla variazione di composizione, come invece capita alle leghe del tipo Fe-Cr-Ni [20].

Le leghe Fe-Ni-Cr contengono grossi carburi di Cromo primari nella matrice austenitica e spesso, dopo l'esposizione alle alte temperature di servizio, presentano precipitati di carburi sottili. Le leghe Fe-Ni-Cr sono considerevolmente più resistenti delle leghe Fe-Cr-Ni e potrebbero essere un ottimo investimento in relazione ai costi di manutenzione [21].

Esistono anche materiali utilizzati per la costruzione di resistenze elettriche per l'utilizzo nei controlli dei motori e nei motori delle metropolitane elettriche; tra questi materiali si citano Ohmaloy 30 e 40, che sono leghe ferritiche di Cromo stabilizzate con aggiunte di Alluminio [22].

Esistono, tra gli altri, materiali che devono resistere in ambienti a dilatazione controllata. Le caratteristiche di dilatazione termica di questo tipo di leghe sono sfruttate in modi diversi; l'utilizzo più comune è per isolamenti in vetro per metalli. In questo caso, le caratteristiche termiche del vetro e del metallo sono molto simili e il metallo deve formare un ossido che fluisca insieme al vetro, alle alte temperature per garantire una giunzione ermetica [23].

Le applicazioni più comuni prevedono giunzioni di parti metalliche all'interno dei televisori e dei tubi catodici ed anche basi per alcuni tipi di lampadine a bulbo. Tra le leghe di questa categoria si citano Sealmet 4, Sealmet 485, AL 430Ti, AL 42, AL 4750 e AL52 [24]. Altra applicazione riguarda le apparecchiature termostatiche bimetalliche, dove è richiesta bassa dilatazione termica. Queste

apparecchiature sono generalmente usate nelle centraline elettriche per motori onde evitare il surriscaldamento, per le bobine d'arresto delle locomotive, etc..

Le tabelle seguenti elencano i semilavorati utilizzati per le parti di fornaci, la loro composizione chimica, le loro proprietà di resistenza a creep, e tensione massima ammissibile [25].

Composition and elevated-temperature properties of selected wrought heat-resistant alloys used for furnace parts and fixtures											
Grade	UNS number	Approximate composition, %				Temperature		Creep stress to produce 1% creep in 10,000 h		Stress to rupture in 10,000 h	
		C	Cr	Ni	Other	°C	°F	MPa	ksi	MPa	ksi
Iron-chromium-nickel alloys											
309S	S30908	0.08 max	22–24	12–15	...	650	1200	48	7.0
						760	1400	14	2.0
						870	1600	3	0.5	10	1.45
						980	1800	3	0.5
310S	S31008	0.08 max	24–26	19–22	...	650	1200	63	9.2
						760	1400	17	2.5
						870	1600	9	1.3	13.5	1.95
						980	1800	4	0.6
Iron-nickel-chromium alloys											
RA 330	N08330	0.08 max	17–20	34–37	...	760	1400	25	3.6	30	4.4
						870	1600	13	1.9	12	1.8
						980	1800	3.5	0.52	4.5	0.65
RA 330 HC	...	0.4 max	17–22	34–37	...	760	1400	47	6.8	54	7.8
						870	1600	18	2.6	18	2.6
						980	1800	5	0.7	5	0.7
RA 333	N06333	0.08 max	24–27	44–47	3 Mo, 3 Co, 3 W	760	1400	43	6.2	65	9.4
						870	1600	21	3.1	21	3.1
						980	1800	6	0.9	7	1.05
Incoloy 800	N08800	0.1 max	19–23	30–35	0.15–0.60 Al, 0.15–0.60 Ti	760	1400	19	2.8	23	3.3
						870	1600	4	0.61	12	1.7
						980	1800	1	0.23	6	0.8
Incoloy 802	N08802	0.2–0.5	19–23	30–35	...	760	1400	83	12.0	79	11.5
						870	1600	30	4.4	33	4.8
						980	1800	8	1.1	11.5	1.65
Nickel-base alloys											
Inconel 600	N06600	0.15 max	14–17	72 min	...	760	1400	28	4.1	41	6.0
						870	1600	14	2.0	16	2.3
						980	1800	4	0.56	8	1.15
Inconel 601	N06601	0.10 max	21–25	58–63	1.0–1.7 Al	760	1400	28	4.0	42	6.1
						870	1600	14	2.0	19	2.7
						980	1800	5.5	0.79	8	1.2

Alloy	UNS number	Composition, wt %							Other	Major characteristics
		Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	C		
253 MA(a)	S30815	Bal	11	...	21	0.08	1.7 Si, 0.17 N, 0.04 Ce	Oxidation resistance
RA85H(b)	S30615	Bal	14.5	...	18.5	0.2	3.6 Si, 1.0 Al	Carburization resistance
Fecralloy A(c)	...	Bal	15.8	0.03	4.8 Al, 0.3 Y	Oxidation resistance
HR-120(d)	...	Bal	37	...	25	0.05	0.7 Nb, 0.2 N	Creep-rupture strength
556(d)	R30556	Bal	20	18	22	3	2.5	0.1	0.6 Ta, 0.2 N, 0.02 La	Creep-rupture strength
HR-160(d)	...	2	Bal	29	28	0.05	2.75 Si	Sulfidation resistance
214(d)	...	3	Bal	...	16	0.05	4.5 Al, Y (present)	Oxidation resistance
230(d)	N06230	...	Bal	...	22	2	14	0.1	0.005 B, 0.02 La	Creep-rupture strength/oxidation resistance
Inconel 617(e)	N06617	1.5	Bal	12.5	22	9	...	0.07	1.2 Al	Creep-rupture strength/oxidation resistance
Incoloy MA 956(e)	...	Bal	20	0.5 Y ₂ O ₃ , 4.5 Al, 0.5 Ti	Creep-rupture strength/oxidation resistance

(a) 253 MA is a registered trademark of Avesta Jernverks Aktiebolag. (b) RA85H is a registered trademark of Rolled Alloys, Inc. (c) Fecralloy A is a trademark of UK Atomic Energy. (d) HR-120, HR-160, 556, 214, and 230 are trademarks of Haynes International, Inc. (e) Inconel and Incoloy are registered trademarks of Inco family of companies.

1.3 Caratteristiche dei metalli di lega

FERRO

Il Ferro puro è caratterizzato dalle seguenti proprietà chimico-fisiche: fonde a 1536°C, bolle a 3000°C, ha densità relativa 7,86 (gr/cm²) e peso atomico 55,847. Tale metallo esiste in tre forme allotropiche, diverse per la disposizione degli atomi nel reticolo cristallino: Ferro α (stabile a temperature inferiori a 906°C), Ferro γ (stabile tra 906°C e 1401°C) e Ferro δ (stabile a temperature superiori a 1401°C); le differenti proprietà fisiche e chimiche delle tre forme allotropiche, giocano un importante ruolo nella metallurgia di questo materiale. Le caratteristiche fisiche e chimiche del Ferro possono essere sensibilmente migliorate mediante aggiunta di atomi di Carbonio e di altri elementi di alligazione come Nichel e Cromo; le reazioni fisico-chimiche tra il Ferro e il Carbonio sono alla base del processo di formazione della ghisa e dell'acciaio.

Il Ferro è, poi, un elemento reattivo: reagisce con gli alogeni (Fluoro, Cloro, Bromo, Iodio e Astatio), con lo Zolfo, il Fosforo, il Carbonio e il Silicio; brucia in atmosfera di Ossigeno formando il tetrossido di triferro (magnetite) Fe₃O₄.

Se esposto all'aria umida, il ferro si corrode e si ricopre di un ossido ferrico idrato rosso-bruno, comunemente chiamato ruggine [26,27].

CROMO

Il Cromo fonde a 1875°C e bolle a 2672°C. In campo metallurgico il Cromo viene usato come componente di molte leghe di Ferro, Nichel o Cobalto alle quali conferisce elevata durezza; negli acciai inossidabili, ad esempio, è presente in concentrazione del 10%.

Nell'industria automobilistica è impiegato nella produzione di superfici cromate dure, resistenti alla corrosione ed estremamente lucide. L'alto punto di fusione, il ridotto coefficiente di espansione termica e l'elevata stabilità strutturale consentono inoltre un largo utilizzo della cromite come materiale refrattario [28].

ALLUMINIO

L'Alluminio è un metallo leggero e argenteo, di peso atomico 26,9815; fonde a 660°C, bolle a 2467°C e ha densità relativa 2,7 (gr/cm²). Dal punto di vista chimico è estremamente reattivo, possiede elevata elettropositività ed è quindi un forte agente riducente.

A contatto con l'aria, si ricopre rapidamente di un velo di ossido trasparente e molto resistente, che protegge la superficie dall'effetto di agenti corrosivi e dalla formazione di ruggine.

Tra i più importanti composti dell'Alluminio sono da citare l'ossido, noto come allumina, l'idrossido, un precipitato bianco che manifesta proprietà anfotere (cioè si comporta sia come gli acidi, sia come le basi), il solfato, detto anche allume, e alcune miscele di composti di Zolfo. L'Alluminio è il più abbondante costituente metallico delle rocce terrestri; si ritrova generalmente come silicato, sia solo sia mescolato con altri metalli come il Sodio, il Potassio, il Ferro, il Calcio e il Magnesio, ma mai allo stato libero.

L'Alluminio è un metallo particolarmente leggero, di costo modesto, duttile e malleabile, e con buone caratteristiche di resistenza alla corrosione. Per questo motivo è utilizzato nell'industria meccanica, aeronautica, e automobilistica, per la fabbricazione di parti di aerei, di vagoni ferroviari e di veicoli a motore. Inoltre, presentando notevole resistenza alla corrosione da acqua salata, trova impiego anche nell'industria navale, per la produzione di scafi di navi e altri mezzi acquatici.

Importante è pure l'uso di alluminio sotto forma di leghe, le quali presentano migliori caratteristiche meccaniche rispetto al metallo puro: leghe speciali vengono usate per le corazze dei carri armati e di altri mezzi di trasporto militari.

L'ossido di Alluminio, di formula Al_2O_3 , è l'unico ossido formato dall'alluminio; questo, se fuso e ricristallizzato, assume caratteristiche chimiche e fisiche identiche a quelle del corindone: è superato in durezza solo dal diamante e da poche altre sostanze sintetiche, quali, ad esempio, il carborundum e il carburo di Silicio. A causa del suo elevato punto di fusione può essere impiegato come materiale refrattario in fornaci speciali.

È insolubile, a temperatura ambiente, in qualsiasi reagente chimico, mentre se idrato, è solubile negli acidi e nelle basi e può essere utilizzato come materia prima nei processi di produzione dei derivati dell'Alluminio [29].

MOLIBDENO

Il Molibdeno è un elemento metallico di simbolo Mo e numero atomico 42, avente proprietà simili a quelle del Cromo; fonde a circa 2610°C, bolle a 5560°C, ha densità relativa 10,2 (gr/cm^3) e peso atomico 95,94. È uno degli elementi di transizione della tavola periodica. Si scioglie in acido nitrico e in acqua regia; in condizioni normali, non reagisce con l'aria, ma si incendia a temperature superiori ai 600°C, formando l'ossido. In natura non si trova allo stato puro, ma in alcuni minerali, fra i quali i più importanti sono la molibdenite e la wulfenite; è inoltre presente in tracce nel terreno. Trova applicazione soprattutto come costituente di leghe speciali molto resistenti, in grado di sopportare temperature e pressioni elevate; si tratta di ottimi materiali strutturali, utilizzati nella costruzione di parti di aerei e automobili. I fili di molibdeno si usano nei tubi per la produzione di

fasci elettronici, mentre il solfuro trova impiego come lubrificante solido. È utilizzato come metallo di lega nelle superleghe.

TITANIO

Il Titanio è un elemento di transizione, fonde a circa 1660°C, bolle a 3260°C, ha densità relativa 4,51 (gr/cm³) e peso atomico 47,90. È molto resistente alla corrosione e non viene intaccato né dall'acqua né dall'acido nitrico, mentre la presenza di impurezze, anche in piccola quantità, rende il metallo fragile e non lavorabile.

Il complicato metodo di ottenimento del Titanio puro lo rende molto costoso, benché i suoi minerali siano piuttosto diffusi.

Tale materiale è molto usato come componente delle leghe metalliche, ad es. la lega di Titanio, Alluminio e Vanadio trova applicazioni nell'industria aerospaziale, nella produzione di pareti tagliafiamma, rivestimenti esterni, componenti dei carrelli d'atterraggio, tubazioni idrauliche e supporti dei motori. Il Titanio viene anche usato nella costruzione dei missili e delle capsule spaziali ed inoltre, negli scambiatori di calore degli impianti di desalinizzazione.

In metallurgia, le leghe di Titanio vengono impiegate come disossidanti e denitrificanti, data l'affinità di questo elemento per l'Ossigeno e l'Azoto [30,31,32,33,34].

MANGANESE

La Manganese è un elemento di transizione usato principalmente nella produzione di leghe; fonde a 1245°C, bolle a circa 2150°C, ha densità relativa 7,2 (gr/cm³) e peso atomico 54,94. Se esposto all'aria si ossida in superficie, arrugginisce in presenza di umidità e viene facilmente attaccato dagli acidi diluiti. Trova impiego come componente di leghe ferrose, ottenute trattando la pirolusite in altoforno con minerali di ferro e carbone. Aggiunto in piccole quantità all'acciaio serve come disossidante; in maggiori quantità conferisce a questo materiale durezza, resistenza all'usura e al calore. Le casseforti ad esempio sono costruite con acciaio contenente circa il 12% di manganese (acciaio Hadfield). Tra le leghe non ferrose sono importanti il bronzo di Manganese (composto da Manganese, Rame, Stagno e Zinco), che resiste alla corrosione dell'acqua marina e viene usato nelle eliche delle imbarcazioni [35].

WOLFRAMIO

Il Wolframio o Tungsteno è un elemento metallico di simbolo W e numero atomico 74, detto anche Tungsteno; appartiene agli elementi di transizione della tavola periodica ed è *l'elemento con il più alto punto di fusione*: fonde a 3410°C,

bolle a circa 5927°C, ha densità relativa 19,5 (gr/cm²) e peso atomico 183,85. Il Tungsteno viene principalmente usato nei filamenti delle lampade a incandescenza, nei cavi dei forni elettrici e per la produzione di leghe durissime, in particolare con il ferro. Trova impiego anche nella produzione di candele per motori, di contatti elettrici, e come bersaglio per i tubi a raggi X [35].

PLATINO

Il Platino è un elemento metallico molto raro, di simbolo Pt e numero atomico 78. E' il più importante del gruppo dei platinoidi, che comprende inoltre Rutenio, Rodio, Palladio, Osmio e Iridio. Fonde a 1772°C, bolle a 3827°C, ha densità relativa 21,45 (gr/cm²) e peso atomico 195,08. La scarsa reattività chimica e l'alto punto di fusione rendono il platino particolarmente adatto per la fabbricazione di strumenti di laboratorio come crogiuoli, pinze, imbuto e capsule. Di solito viene addizionato con piccole quantità di iridio che conferiscono al metallo migliori caratteristiche di durezza e resistenza. Viene utilizzato anche per realizzare contatti elettrici e negli strumenti per misure di temperature elevate; sotto forma di spugna o di nero di platino, è usato come catalizzatore nell'industria chimica [36].

COBALTO

A temperatura ambiente è un metallo poco resistente, che presenta scarsa duttilità, ma quest'ultima aumenta a temperature elevate. Fonde a circa 1495°C, bolle a circa 2870°C, ha densità relativa 8,9 (gr/cm²) e peso atomico 58,933. La più importante applicazione del cobalto è nella fabbricazione di leghe particolarmente resistenti al calore, note come *superleghe*, che vengono usate nel settore industriale e nella produzione di motori per aerei. Inoltre, una lega con l'acciaio, commercializzata come acciaio al cobalto, è utilizzata per realizzare magneti permanenti; il Carboloy, una lega di Cobalto e carburo di Tungsteno, e la Stellite, una lega con il Cromo, sono materiali caratterizzati da elevata durezza, impiegati per tagliare e ridurre in fogli sottili l'acciaio [38].

NICHEL

Il Nichel è un elemento metallico bianco-argenteo di simbolo Ni e numero atomico 28, appartenente agli elementi di transizione della tavola periodica. È un metallo duro, duttile, malleabile e lucidabile; fonde a 1455°C, bolle a 2950°C, ha densità relativa 8,9 (gr/cm²) e peso atomico 58,71. Esiste in cinque forme isotopiche stabili. Il Nichel metallico non è molto attivo dal punto di vista chimico; è solubile in acido nitrico diluito e si passiva (cioè diventa non reattivo) in acido nitrico concentrato; non reagisce con gli alcali.

Il Nichel viene utilizzato per formare rivestimenti protettivi e ornamentali per i metalli, in particolare per ferro e acciaio, che sono particolarmente sensibili alla corrosione. L'impiego più importante, tuttavia, si ha sotto forma di leghe [39,40].

ITTRIO

L'Ittrio metallo, ha densità (gr/cm^3) 4,460, punto di fusione 1.520°C , punto di ebollizione 3.338°C . Alla vecchia denominazione di *terre rare*, terminologia ancora in uso ma infelice per il suo implicito significato di penuria in contrasto con i rapporti di abbondanza delle sostanze semplici nella crosta terrestre, la nomenclatura moderna preferisce indicare questa serie di elementi con il nome di Lantanidi, derivati da quello del lantanio, primo termine in ordine di numero atomico (Z) crescente. Se la fondamentale somiglianza della configurazione elettronica esterna dei lantanidi e dello Scandio, come quella dell'Ittrio e del Lantanio, giustifica la classificazione di questi elementi nello stesso gruppo, resta comunque il fatto che né lo Scandio né l'Ittrio possono essere considerati lantanidi veri e propri, così come non lo è il Lantanio, in quanto non contengono elettroni 4f. Ma, in considerazione delle loro caratteristiche, essi vengono trattati insieme ai lantanidi meglio che insieme a qualsiasi altro elemento. Come si può dedurre dalle configurazioni elettroniche e dalla posizione nella tabella periodica, l'Ittrio ed i lantanidi hanno tutti carattere metallico: come è tipico per ogni famiglia periodica, la singola densità aumenta al crescere del peso atomico.

Passando all'analisi delle loro applicazioni, non si può sottacere la lentezza con la quale sono state percepite le potenzialità connesse allo sfruttamento di questi elementi, anche se negli ultimi anni l'orientamento industriale ha invertito la situazione. Il crescente ed articolato ruolo assunto dall'Ittrio nel settore metallurgico, non è che uno dei tanti esempi che si potrebbero richiamare a sostegno delle citate potenzialità di avanzamento tecnologico. L'Ittrio ha un'eccezionale affinità termodinamica per l'Ossigeno, probabilmente superiore a qualsiasi altro elemento. Piccole addizioni (0,1-1%) alle superleghe a base Ferro; Nichel; Cobalto; consentono di assicurare elevate resistenze a cicli ossidanti e corrosivi degli organi operanti ad alta temperatura, caratteristica vitale per numerose applicazioni nell'esteso campo che va dalla combustione fino all'aerospaziale [41,42].

1.4 Getti e semilavorati

I metalli e le leghe destinati alle applicazioni possono essere prodotti sostanzialmente mediante sola fusione (getti) o per lavorazione meccanica di getti realizzata per deformazione plastica a freddo (caratterizzata da incrudimento del

materiale) o a caldo (mediante laminazione, fucinatura o stampaggio), questa ultima ne migliora l'omogeneità, permettendo di ottenere una struttura più uniforme, con caratteristiche di resistenza più elevate.

I materiali, e dunque anche le leghe, sono studiati e caratterizzati generalmente a temperatura ambiente, tuttavia, i valori delle caratteristiche meccaniche in collaudo risentono notevolmente delle variazioni di temperatura di prova.

I fattori che influenzano la scelta sono così classificabili:

fattori che influenzano costi e manifattura, come temperatura, condizioni di approvvigionamento, volume di lavoro, entità del riscaldamento, temperatura, etc..

fattori di condizionamento della vita utile, come progettazione, manutenzione, controllo della temperatura, contaminazioni varie, carico, cicli termici, capacità produttiva, overflow.

altri fattori, come progetto dell'impianto termico, attrezzature, tipologia dell'atmosfera, etc..

In definitiva, sarà sempre l'impianto - sia esso da progettare o riprogettare - a condizionare con le sue caratteristiche e requisiti, ogni scelta tecnologica e/o operativa più di qualunque altro fattore [41].

Si considerino, ora, le parti in lega; esse hanno una durata variabile da pochi mesi a molti anni, a seconda delle condizioni operative. Nel selezionare la lega resistente agli ambienti alle alte temperature più idonea all'applicazione corrente, occorrerà studiare in modo impeccabile le condizioni operative e gli ambienti in cui si opera.

A tal proposito, in sede di progettazione, uno studio ad hoc sulla scelta tra materiali cast o wrought (terminologia inglese ormai accettata nel differenziare i getti dai semilavorati), porterà sicuramente a risultati performanti, sia sotto l'aspetto puramente costruttivo che economico [44].

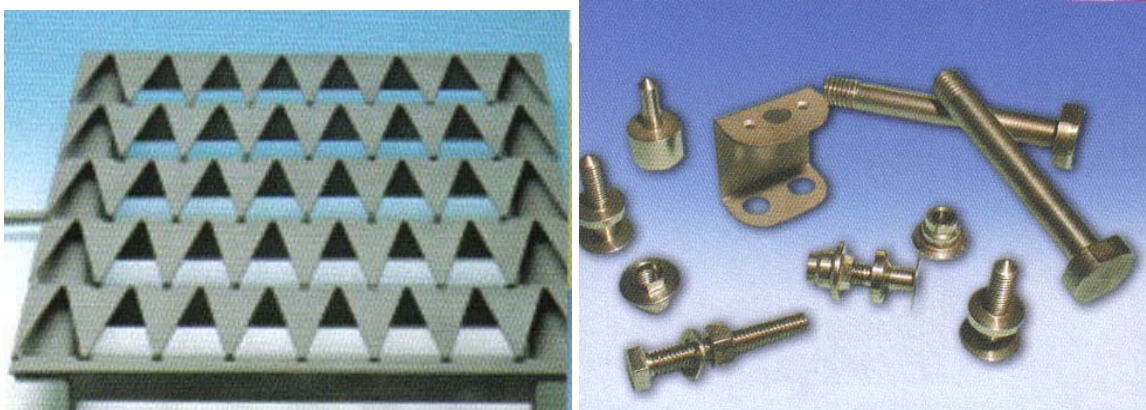
I getti sono più adatti a forme complesse, che sarebbero difficili da ottenere mediante successive lavorazioni meccaniche, tuttavia occorrerà sempre effettuare una comparazione onde determinare i costi totali associati alla fusione e alla lavorazione. Sia i getti che i semilavorati sono ben accettati dai designers.

La composizione chimica di getti e dei semilavorati è simile se si ignora la percentuale di C e Si nelle due categorie. In generale i semilavorati hanno un contenuto di C minore del 0,25% e spesso il contenuto di C è di 0,05%; i getti, per contro, presentano un contenuto in C compreso tra lo 0,25% e lo 0,50%.

Questa prima differenza in percentuale di C caratterizza la resistenza al calore [45].

Vantaggi dei getti:

- ✦ *costi iniziali*: il costo iniziale coincide con il costo del prodotto finito;
- ✦ *resistenza*: alle elevate temperature alcuni cast resistono meglio;
- ✦ *forma*: alcuni pezzi devono essere necessariamente realizzati per fusione;
- ✦ *composizione*: alcune leghe si ottengono solo per fusione, e potrebbero risultare non sufficientemente duttili per essere lavorate.



Vantaggi dei semilavorati:

- ✦ *Dimensioni delle sezioni*: non ci sono limiti;
- ✦ *Resistenza alla fatica termica*;
- ✦ *Solidità*: generalmente, sono privi di difetti, hanno superfici lisce che consentono di evitare bruschi picchi locali di temperatura;
- ✦ *Disponibilità*: disponibili in molte forme già in magazzino [2].

La forma la complessità e il numero di parti del componente costitutivo, determinano la scelta di prima analisi. Quando lo spessore delle sezioni e la configurazione lo permettono, generalmente i getti risultano più economici. Tuttavia il costo totale è legato al processo di fabbricazione, dunque, per i semilavorati è generalmente alto poichè occorre aggiungere, al costo primo del materiale, i costi di formatura, assemblaggio, saldatura, delle varie operazioni di lucidatura. Inoltre, considerati gli attuali costi dell'energia, di qualsiasi forma si tratti, il semilavorato sarebbe preferibile dal punto di vista economico, grazie alle alte prestazioni che consente in termini di performance termiche (come resistenza alle alte temperature e capacità termica elevata). Ancora, il getto di fonderia è preferibile qualora si richiedessero sezioni molto sottili e bassi pesi. Quando, lo spessore è relativamente grande o i carichi sono molto considerevoli, i costi del getto risultano, in genere, proibitivi [2].

Capitolo Secondo

LA CORROSIONE ALLE ALTE TEMPERATURE

2.1 Assottigliamento, forature localizzate, fratture

I modi di decadimento dei materiali metallici possono essere raggruppati in tre famiglie principali le quali hanno differenti tempi di avanzamento e differente pericolosità oggettiva:

- *assottigliamento;*
- *forature localizzate;*
- *fratture.*

Si analizzano nel dettaglio queste prime tre tipologie, allo scopo di introdurre il processo corrosivo, i suoi meccanismi e le differenti cause di innesco.

Assottigliamento

Questo tipo di attacco è caratteristico dei processi corrosivi che si instaurano quando fluidi anche debolmente acidi, vengono a contatto con superfici metalliche prive di ossidi passivanti protettivi.

Il caso più comune riguarda gli acciai al carbonio nei quali il film di ossido di ferro, non assicura una sufficiente protezione (porosità, instabilità meccanica): in questo caso per assottigliamento si deve intendere non tanto una perdita di spessore uniforme quanto piuttosto una serie di ulcerazioni piuttosto larghe e vicine, con frequenti sovra-posizioni.

L'assottigliamento è piuttosto frequente con gli acciai inossidabili che, se messi in opera in modo corretto (adeguata composizione) sono protetti da un film di base di ossido di Cromo chimicamente resistente, privo di porosità e assai stabile meccanicamente.

Ad alta temperatura si verificano problemi di assottigliamento, allorché si superano le temperature di scagliamenti dell'ossido formato a caldo.

Frequentemente si verificano perdite di spessore su parti esposte all'azione corrosiva di alcuni componenti delle ceneri formate durante la combustione con fumi ad alto tenore di Zolfo, Sodio, Vanadio: quando la temperatura del metallo supera i 500°C (tubi riscaldatori di vapore, tubi di fornaci, ganci e supporti relativi), questi componenti fondono e corrodono velocemente le leghe ferrose.

Assottigliamenti possono prodursi anche quando fattori meccanici diventano importanti, come accade nei fenomeni di erosione corrosione, che si manifestano nei liquidi o nei gas.

In ogni caso la velocità di avanzamento dei vari tipi di assottigliamento è normalmente contenuta in 1mm/anno se le condizioni operative non variano in modo sensibile. Queste caratteristiche e la prevedibilità della localizzazione dell'attacco rendono significative le misure di controllo non distruttivo sulla cui

base è possibile in ogni momento prevedere in modo ragionevole la vita residua di un determinato apparecchio o tubazione.

In altri termini i fenomeni di assottigliamento non influenzano in modo sostanziale l'affidabilità degli impianti, ossia la possibilità che si inneschino fermate impreviste.

Forature localizzate

Questo tipo di danneggiamento si presenta usualmente con processi corrosivi che avvengono su superfici metalliche allo stato passivo, ricoperte cioè da un film di ossido protettivo e non poroso. L'attacco inizia sui punti di difetto dell'ossido e mantenendosi localizzato progredisce con velocità solitamente elevata.

Forature localizzate si presentano solitamente negli acciai inossidabili con frequenza decrescente passando dai tipi AISI 304 316 317, con un massimo di resistenza per le leghe a base nichel. Anche l'acciaio al carbonio è soggetto sia pure meno frequentemente dell'acciaio inossidabile, a forature.

L'avanzamento delle forature è assai rapido circa 2mm in poche settimane, in particolare con gli acciai inox; il danno non può essere più corretto se la foratura ha uno stato di propagazione e penetrazione elevato.

Fratture

Quando la temperatura è al di sotto di zero gradi Celsius, con acciai al carbonio e basso legati si possono produrre fratture, in particolare in zone ad alto spessore e in coincidenza di punti singolari, come cordoni di saldatura. Le fratture di natura prevalentemente meccanica sono dovute a perdita di resilienza del materiale, le conseguenze sono gravi. L'azione congiunta di condizioni corrosive e di sollecitazioni meccaniche statiche è all'origine di fenomeni di tensocorrosione: fra i più tipici si ricordano quelli che si producono con acciai al carbonio a contatto con alcali, nitrati, solfuri cianuri; ugualmente accade per acciai inossidabili austenitici (Cr-Ni), in particolare delle famiglie AISI 304 316, a contatto a caldo con cloruri o con alcali.

Quando un materiale subisce un forte surriscaldamento si innescano fratture conseguenti a fenomeni notevoli di deformazione; quando la sollecitazione imposta dal processo risulta superiore al carico di snervamento del materiale si ha una rapida deformazione con cedimento meccanico finale.

Le fratture, in particolare quelle di tensocorrosione, sono caratterizzate da una velocità di crescita elevata, da una generale impossibilità di bloccare il danno, se non nelle primissime fasi di nucleazione.

Le forature, descritte precedentemente, quando diventano passanti, possono produrre inconvenienti anche pesanti nel processo, in nessun caso però, viene influenzata la stabilità strutturale delle parti coinvolte, anche se sotto pressione.

Le fratture, al contrario, come difetti bidimensionali possono indurre il collasso meccanico rapido di apparecchiature, in particolare se sotto pressione.

Questa ultima peculiarità delle fratture rende veramente essenziale non solo la corretta scelta dei materiali, ma anche la corretta scelta dei materiali di assemblaggio (getti o semilavorati). La selezione del materiale è dunque un passo estremamente determinante per permettere ad un impianto di essere affidabile come previsto a progetto. Nella scelta dei materiali hanno dimostrato caratteristiche sorprendenti le superleghe a base ferro, quelle a base nichel e le superleghe ODS [48].

2.2 Meccanismi di corrosione

La corrosione può essere definita come il processo in base al quale un metallo tende a degradarsi, passando dallo stato elementare allo stato di materiale ossidato, a seguito di attacco da parte dell'ambiente in cui si trova. Oltre ai normali fenomeni di corrosione, di tipo elettrochimico, i metalli possono anche corrodersi a seguito di fenomeni di ossidazione ad alta temperatura, che avvengono con un meccanismo di tipo chimico, oppure anche in presenza di altri metalli allo stato liquido (corrosione a secco). La possibilità che un processo di corrosione abbia luogo e la velocità con cui esso avviene dipendono dal tipo di metallo, dalle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti di reazione, dalla temperatura e da altri fattori quali le sollecitazioni meccaniche e i fenomeni di erosione, rispondendo in generale alle leggi che regolano i processi elettrochimici o chimici (corrosione a secco).

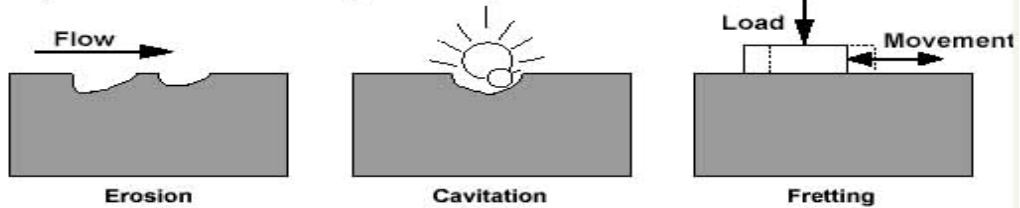
La corrosione metallica può essere considerata in un certo senso come il processo inverso alla metallurgia estrattiva. Dal punto di vista del progettista, la corrosione è quindi un processo distruttivo che rappresenta una enorme perdita economica; pertanto è fondamentale che coloro che si occupano di materiali siano a conoscenza delle tecniche di controllo e prevenzione della corrosione.

La figura seguente identifica in tre gruppi i principali meccanismi di corrosione: un primo gruppo identificabile da una prima analisi visiva, un secondo gruppo identificabile con speciali attrezzi, un terzo gruppo identificabile da una analisi microscopica [49].

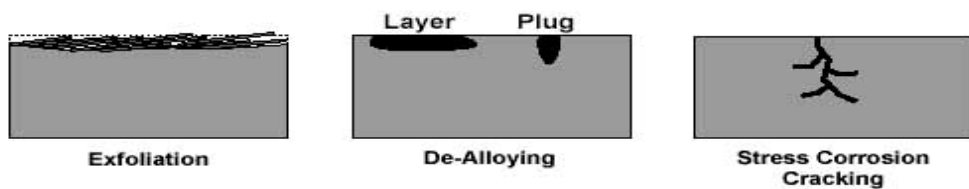
Group I: identifiable by visual inspection



Group II: identifiable with special inspection tools



Group III: identifiable by microscopic examination



Main forms of corrosion regrouped by their ease of recognition.

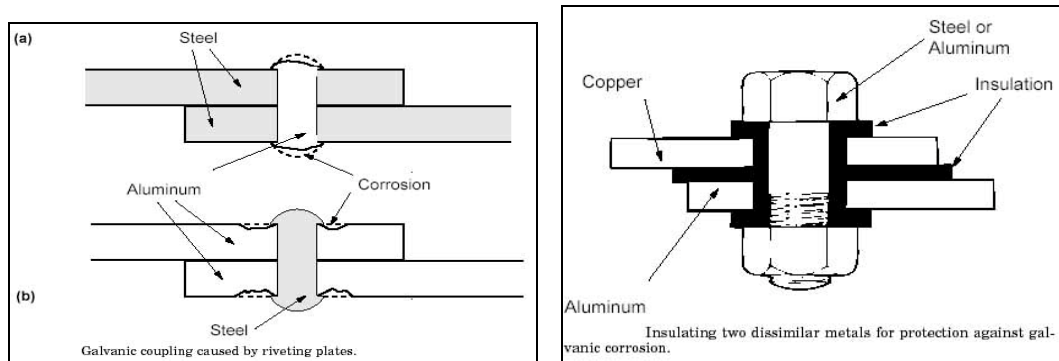
Allo scopo di rallentare il meccanismo di corrosione si sono studiate numerose tecniche di rivestimento delle leghe, tali tecniche saranno osservate in dettaglio successivamente.

Corrosione generalizzata

Può essere uniforme o disuniforme a seconda di come si presenta il fronte di attacco, ma in genere si manifesta sotto forma di aggressione progressiva e con velocità costante nel tempo. È il tipo di corrosione meno pericoloso in quanto si possono calcolare con buona approssimazione la durata del pezzo nel tempo, la perdita in peso o la riduzione dello spessore della membrana in un intervallo di tempo [50].

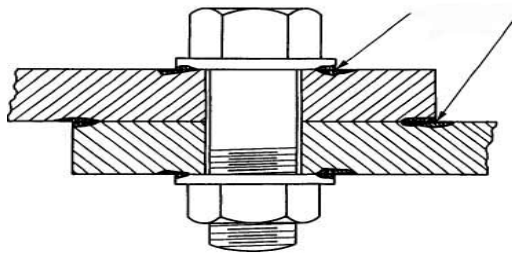
Corrosione galvanica

Si presenta quando in presenza di un elettrolita due elementi metallici diversi vengono collegati direttamente tra di loro con continuità elettrica, formando una vera pila. Tra i due elementi quello che si corrode più velocemente è quello che risulta più anodico. Il materiale più anodico si corrode tanto più velocemente quanto più è piccolo il rapporto tra area anodica e area catodica. Il fenomeno si può verificare su uno stesso materiale metallico quando sulla sua superficie si vengano a creare, a causa di disomogeneità chimiche o strutturali, zone anodiche e catodiche [51].



Corrosione interstiziale

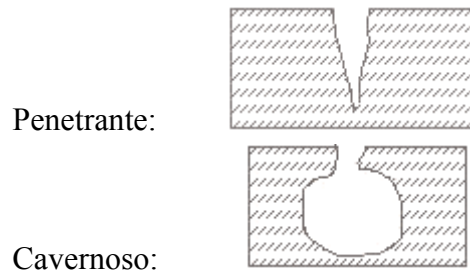
Denominata anche *crevice corrosion*. È una corrosione localizzata e può insorgere quando un manufatto presenta degli interstizi fra due superfici accoppiate di parti metalliche [52].



Corrosione per vaiolatura - pitting corrosion

È una corrosione localizzata ed è particolarmente subdola e pericolosa dato che agisce in profondità su areole molto ristrette e tali da sfuggire a un controllo visivo mentre può portare a mettere fuori uso un pezzo fino a perforare la parte aggredita. È dunque molto difficile riscontrare l'insorgere di questo tipo di corrosione. Il vaiolo, effetto di questo tipo di corrosione si presenta come un piccolo forellino ($\varnothing = 0.1-1 \text{ mm}$) circondato da una piccola zona chiara e da un alone di colore scuro (la zona chiara corrisponde alla zona catodica). Il rapporto tra zona catodica e anodica (forellino) è molto elevato e quindi si ha flusso di correnti anodiche elevato e di conseguenza elevata velocità di passaggio degli ioni nel foro in soluzione. La direzione di propagazione segue in genere la direzione della gravità. L'innesco si verifica nelle zone della superficie dove è più difficile instaurare una condizione di passività stabile. In genere l'ambiente in cui si verifica corrosione per vaiolatura è costituito da soluzioni a debole carattere ossidante e contenenti ioni di Cl^- o Br^- .

Si può presentare di tipo penetrante o di tipo cavernoso:



Per gli ambienti ricchi di cloruri l'attacco corrosivo avviene in due fasi successive:

- ✦ *Incubazione*: nella fase di incubazione accade che gli ioni aggressivi agiscono sul film passivo e riescono a romperlo;
- ✦ *Accrescimento del vaiolo*: si verifica in maniera autocatalitica, nel senso che il fenomeno crea da solo le condizioni per necessarie e sufficienti per il suo progredire. Sul fondo del vaiolo si ha un rapido passaggio di ioni metallici, mentre nelle altre zone catodiche si verifica la riduzione dell'ossigeno per la formazione di OH^- , risultando così protette. Sul fondo del vaiolo si determina un accumulo di Cl^- che va ad aumentare l'acidità della soluzione (il pH diminuisce) accelerando la velocità di penetrazione dell'attacco [53].

Un modo sintetico di valutare l'attitudine di resistere al pitting è fornito da un indice detto PRE (Pitting Resistance Equivalent) oppure PI (Pitting Index).

- Per acciai austenitici $PRE = \%Cr + 3.3 (\%Mo) + 16 (\%N)$
- Per acciai ferritici $PRE = \%Cr + 3.3 (\%Mo)$

Per AISI 316 (austenitico) di composizione:

%Cr	%Ni	%Mo	%N	PRE
17	12	2.5	0.10	27

Per AISI 430 (ferritici) di composizione:

%Cr	%Ni	%Mo	%N	PRE
17				17

Da questo semplice confronto si deduce come l'acciaio austenitico AISI 316 sia più adatto a sostenere la pitting corrosion, rispetto al ferritico AISI 430 [54,55]. Va sottolineato che il PRE fornisce un dato orientativo e che occorre sempre tener conto dell'aggressività dell'ambiente e la temperatura di esercizio.

Corrosione sotto tensione

Fenomeno di corrosione localizzata. È da notare che in presenza di sollecitazioni, sia statiche che dinamiche, il processo di corrosione ha delle caratteristiche proprie differenti da quelle che si avrebbero in assenza delle sollecitazioni. È un fenomeno molto preoccupante poiché si sviluppa in profondità in zone ristrette del materiale con velocità di penetrazione particolarmente elevata (~1-2 mm/h). È pericolosa soprattutto perché si manifesta senza segni premonitori. Essa si arresta nel momento in cui viene a cessare la sollecitazione oppure quando il suo procedere provoca nel materiale uno scaricamento delle tensioni accumulate. In genere quando la cricca diventa visibile il materiale diventa irrimediabilmente compromesso per la presenza di profonde cricche (in genere ramificate e ad andamento transgranulare) [56].

Corrosione per fatica

Corrosione localizzata generata dall'applicazione di uno stato di sollecitazione ciclico nel tempo con frequenza apprezzabile. Gli acciai presentano, in assenza di sollecitazioni, un ben determinato limite di fatica (massima sollecitazione ciclica

per un certo tempo). In ambiente aggressivo questo limite si riduce notevolmente [57].

Corrosione intergranulare o intercristallina

È considerata corrosione di tipo selettivo in quanto aggredisce i bordi dei grani di acciai che risultino sensibilizzati. In questa condizione ciascun grano si stacca dagli altri e viene asportato da qualunque azione. Ciò si verifica poiché per effetto della sensibilizzazione si verifica un impoverimento del contenuto in Cr ai bordi del grano a causa della formazione di carburi di Cromo che si formano, portando il tenore di Cr in certe zone <12% (limite inferiore per cui acciaio perde caratteristiche di inossidabilità). In queste condizioni si vengono a formare aree catodiche (interno dei corpi dei grani) e zone anodiche (zone impoverite di Cromo adiacenti al bordo grano) [22].

Passività

Si dice che un materiale è in stato di *passività* o passivo, quando è in grado termodinamicamente di corrodersi, ma la velocità del processo è talmente lenta da rendere di fatto trascurabili gli effetti della corrosione stessa. Al contrario si dice che un materiale è in stato di *attività* o attivo se il processo corrosivo è possibile termodinamicamente e avviene con velocità apprezzabile. Alcuni materiali metallici come gli acciai inossidabili possono essere attivi o passivi a seconda delle condizioni in cui vengono a trovarsi. Questo passaggio di stato è imputabile alla presenza, sulla superficie del metallo, di uno strato o pellicola, definibile come ossido. Lo stato passivo può essere instaurato su un materiale mediante un processo spontaneo, quando l'ambiente è sufficientemente ossidante o mediante un processo indotto usando ambienti più ossidanti [59].

La resistenza alla corrosione negli acciai inossidabili è dovuta alla formazione di uno strato superficiale passivo che necessita, per instaurarsi, di un contenuto in $\text{Cr} \geq 10.5\%$. Lo stato passivo è attribuibile ad un film passivo, non visibile o formatosi dalla reazione del materiale metallico con l'ambiente.

Per ogni tipo di acciaio inossidabile questo film è continuo e aderente alla superficie, non poroso e insolubile, in grado di riformarsi una volta lesionato se riesposto all'aria o all'azione di ambiente ossidante.

La caratteristica principale di acciaio inossidabile è quella di presentare una transizione attiva-passiva.

Le grandezze che caratterizzano il comportamento degli acciai inossidabili sono:

- Il valore della intensità di corrente di passivazione i_p
- Il valore della intensità di corrente di corrosione $i_{c,r}$

- ✦ Il valore della tensione di passivazione E_p
- ✦ Il valore della tensione di transpassivazione E_t
- ✦ Il valore dell'intervallo E_p - E_t

In presenza di ioni alogenuri Cl^- , Br^- interessa conoscere la tensione che determina la rottura del film passivante E_r . Molto importante per la passivazione è la composizione chimica della lega. Oltre a questo è molto importante anche la natura chimica del mezzo con cui queste sostanze vengono a contatto. Resistenza buona in mezzi mediamente aggressivi purché in presenza di ossigeno o di sostanze a carattere ossidante. In mezzi fortemente riducenti (acido cloridrico, acido solforico, acidi organici concentrati, etc.) si ha dissoluzione del film passivo e l'acciaio si corrode ad una velocità simile a quella dell'acciaio comune. E' comunque un attacco meno dannoso poiché comporta la diminuzione dello spessore uniforme e comunque calcolabile [11].

2.3 L'ossidazione

L'ossidazione è la più importante reazione di corrosione alle alte temperature. I metalli o le leghe vengono ossidati quando sono riscaldati ad alte temperature, in aria o in ambienti altamente ossidanti, come l'atmosfera di combustione con eccesso di aria o di ossigeno. L'ossidazione può avvenire anche in ambienti riducenti, cioè a basso potenziale di ossigeno. L'ossidazione coinvolge l'aria e le atmosfere di combustione con la presenza di pochissimi contaminanti o in assenza degli stessi, che possono essere S, Cl, metalli alcalini, Sali [49].

La lega sfrutta le reazioni di ossidazione per sviluppare uno strato di ossido protettivo, per resistere agli attacchi corrosivi che possono derivare dai processi di solfurazione, carburazione, corrosione per deposito di ceneri. È evidente che dalla tipologia di carburante utilizzato, dipenderà anche il grado di ossidazione delle parti di un impianto che lavora alle alte temperature. Alcuni carburanti ad esempio, producono come residui della combustione S, V, metalli alcalini.

Per i processi con eccesso d'aria si ha produzione di O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O . Sebbene le leghe in questo tipo di ambienti vengano ossidate dall'ossigeno, altri prodotti della combustione come, H_2O e CO_2 , possono giocare un importante ruolo nel condizionare il comportamento nel ruolo dell'ossidazione. Se la combustione avviene in condizioni stechiometriche o substechiometriche, l'ambiente risultante diventa riducente. Questo tipo di ambiente è caratterizzato da bassi potenziali di ossigeno, sotto queste condizioni il potenziale di ossigeno è tipicamente controllato dal rapporto tra le pressioni parziali dell' H_2 dell' H_2O e dal rapporto delle pressioni parziali di CO e CO_2 ; la dinamica dell'ossidazione è particolarmente lenta. Lo sviluppo di uno strato di ossido protettivo, può essere per molte leghe molto lento, dunque gli effetti dei contaminanti corrosivi possono diventare più pronunciati, producendo altri modi di corrosione alle alte temperature. Ad esempio se il livello di S nell'ambiente è alto, la *solfurazione* diventa la modalità predominante di corrosione anche se l'ossidazione prende comunque parte alla corrosione [60].

2.4 Pilling–Bedworth ratios

Strati di ossido protettivo

Il grado di protezione che uno stato di ossido offre ad un metallo dipende da molti fattori raggiungendo una situazione ottimale se vengono rispettate le seguenti condizioni :

1. Il rapporto di volume tra ossido e metallo deve tendere a 1.
2. Lo strato dovrebbe avere una buona aderenza.
3. Il punto di fusione dell'ossido dovrebbe essere alto.

4. Lo strato di ossido dovrebbe avere una bassa tensione di vapore.
5. Lo strato di ossido dovrebbe avere un coefficiente di espansione simile a quello del metallo.
6. Lo strato dovrebbe possedere una buona plasticità alle alte temperature per prevenire la rottura.
7. Lo strato dovrebbe avere una bassa conducibilità e bassi coefficienti di diffusione per gli ioni metallici e l'ossigeno.

Rapporto P. B.

Il calcolo del rapporto di volume tra ossido e metallo dopo l'ossidazione è il primo passo che può essere fatto per valutare se l'ossido su un metallo può essere protettivo oppure no. Questo rapporto, chiamato rapporto di *Pilling-Bedworth* (P. B.) può essere espresso come:

$$\text{Rapporto P. B.} = \frac{\text{volume di ossido prodotto dalla ossidazione}}{\text{volume di metallo consumato dalla ossidazione}}$$

secondo la teoria di Pilling-Bedworth (1923) i metalli ossidabili sono classificabili in due gruppi distinti: quelli che formano una scaglia protettiva e quelli che non la formano.

Quando un metallo ha un rapporto P.B. minore di uno, come nel caso dei metalli alcalini, l'ossido metallico sarà poroso e non protettivo. Se il rapporto P.B. è maggiore di uno, come nel caso del ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,15$), saranno presenti sforzi di compressione e l'ossido tenderà a rompersi e distaccarsi. Se il rapporto P.B. è prossimo ad uno, l'ossido può essere protettivo, ma devono essere soddisfatti anche altri dei fattori prima elencati. Quindi il rapporto P.B. da solo non permette di determinare se l'ossido è protettivo oppure no [61].

La tabella sottostante indica quali sono i principali ossidi che si formano ed i relativi P.B. ratios.

Structures and thermal properties of selected oxides

Oxide	Structure	Melting point		Boiling or decomposition, d.		Molar volume(a)		Volume ratio
		°C	°F	°C	°F	cm ³	in. ³	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$D5_1$ (corundum)	2015	3659	2980	5396	25.7	1.568	1.28
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(defect-spinel)	$\gamma \rightarrow \alpha$	26.1	1.593	1.31
BaO	$B1$ (NaCl)	1923	3493	-2000	-3632	26.8	1.635	0.69
BaO ₂	Tetragonal (CaC_2)	450	842	d.800	d.1472	34.1	2.081	0.87
BeO	$B4$ (ZnS)	2530	4586	-3900	-7052	8.3	0.506	1.70
CaO	$B1$ (NaCl)	2580	4676	2850	5162	16.6	1.013	0.64
CaO ₂	$C11$ (CaC_2)	d.275	d.527	24.7	1.507	0.95
CdO	$B1$ (NaCl)	-1400	-2552	d.900	d.1652	18.5	1.129	1.42
Ce ₂ O ₃	$D5_2$ (La_2O_3)	1692	3078	47.8	2.917	1.15
CoO	$C1$ (CaF_2)	-2600	-4712	24.1	1.471	1.17
CoO	$B1$ (NaCl)	1935	3515	11.6	0.708	1.74
Co ₂ O ₃	Hexagonal	d.895	d.1643	32.0	1.953	2.40
Co ₃ O ₄	$H1_1$ (spinel)	$\rightarrow \text{CoO}$	39.7	2.423	1.98
Cr ₂ O ₃	$D5$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	2435	4415	4000	7232	29.2	1.782	2.02
Cs ₂ O	Hexagonal (CdCl_2)	d.400	d.752	66.3	4.046	0.47
Cs ₂ O ₃	Cubic (Th_3P_4)	400	752	650	1202	70.1	4.278	0.50
CuO	$B26$ monoclinic	1326	2419	12.3	0.751	1.72
Cu ₂ O	$C3$ cubic	1235	2255	d.1800	d.3272	23.8	1.452	1.67
Dy ₂ O ₃	Cubic (Ti_2O_3)	2340	4244	47.8	2.917	1.26
Er ₂ O ₃	Cubic (Ti_2O_3)	44.3	2.703	1.20
FeO	$B1$ (NaCl)	1420	2588	12.6	0.769	1.78 on α -iron
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$D5_1$ (hematite)	1565	2849	30.5	1.861	2.15 on α -iron
...	1.02 on Fe_3O_4
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$D5_2$ cubic	1457	2655	31.5	1.922	2.22 on α -iron
Fe_3O_4	$H1_1$ (spinel)	d.1538	d.2800	44.7	2.728	2.10 on α -iron
...	-1.2 on FeO
Ga_2O_3	Monoclinic	1900	3452	31.9	1.947	1.35
HfO ₂	Cubic	2812	5095	-5400	-9752	21.7	1.324	1.62
HgO	Defect $B10$ (SnO)	d.500	d.932	19.5	1.190	1.32
In ₂ O ₃	$D5_1$ (Sc_2O_3)	d.850	d.1562	38.7	2.362	1.23
IrO ₂	$C4$ (TiO_2)	d.1100	d.2012	19.1	1.166	2.23
K ₂ O	$C1$ (CaF_2)	d.350	d.662	40.6	2.478	0.45
La_2O_3	$D5_1$ hexagonal	2315	4199	4200	7592	50.0	3.051	1.10
Li ₂ O	$C1$ (CaF_2)	-1700	-3092	1200	2192	14.8	0.903	0.57
MgO	$B1$ (NaCl)	2800	5072	3600	6512	11.3	0.690	0.80
MnO	$B1$ (NaCl)	13.0	0.793	1.77
MnO ₂	$C4$ (TiO_2)	d.535	d.995	17.3	1.056	2.37
Mn_2O_3	$D5_1$ (Sc_2O_3)	d.1080	d.1976	35.1	2.142	2.40
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$H1_1$ (spinel)	1705	3101	47.1	2.874	2.14
MoO ₃	Orthorhombic	795	1463	30.7	1.873	3.27
Na ₂ O	$C1$ (CaF_2)	Sublimation, 1275	2327	27.3	1.666	0.57
Nb_2O_5	Monoclinic	1460	2600	59.5	3.631	2.74
Nd_2O_3	Hexagonal	-1900	-3452	46.5	2.838	1.13
NiO	$B1$ (NaCl)	1990	3614	11.2	0.683	1.70
OsO ₂	$C4$ (TiO_2)	d.350	d.662	28.8	1.757	3.42
PbO	$B10$ tetragonal	888	1630	23.4	1.428	1.28
Pb_3O_4	Tetragonal	d.500	d.932	75.3	4.595	1.37
PdO	$B17$ tetragonal	870	1598	14.1	0.860	1.59
PtO	$B17$ (PdO)	d.550	d.1022	14.2	0.867	1.56
Rb_2O_3	(Th_3P_4)	489	912	62.0	3.783	0.56
ReO ₂	Monoclinic	d.1000	d.1832	19.1	1.166	2.16
Rh_2O_3	$D5_1$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	d.1100	d.2012	31.0	1.892	1.87
SiO	Cubic	-1700	-3092	1880	3416	20.7	1.263	1.72
SiO ₂	β cristobalite $C9$	1713	3115	2230	4046	25.9	1.581	2.15
SnO	$B10$ (PbO)	d.1080	d.1976	20.9	1.275	1.26
SnO ₂	$C4$ (TiO_2)	1127	2061	21.7	1.324	1.31
SrO	$B1$ (NaCl)	2430	4406	-3000	-5432	22.0	1.343	0.65
Ta_2O_5	Triclinic	1800	3272	53.9	3.289	2.47
TeO ₂	$C4$ (TiO_2)	733	1351	1245	2273	28.1	1.715	1.38
ThO ₂	$C1$ (CaF_2)	3050	5522	4400	7952	26.8	1.635	1.35
TiO	$B1$ (NaCl)	1750	3182	-3000	-5432	13.0	0.793	1.22
TiO ₂	$C4$ (rutile)	1830	3326	-2700	-4892	18.8	1.147	1.76
Ti ₂ O ₃	$D5_1$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	d.2130	d.3866	31.3	1.910	1.47
Ti ₂ O ₃	$D5_1$ (Sc_2O_3)	717	1323	d.875	d.1607	44.8	2.734	1.30
UO ₂	$C1$ (CaF_2)	2500	4532	24.6	1.501	1.97
U ₃ O ₈	Hexagonal	d.1300	...	101.5	6.194	2.71
VO ₂	$C4$ (TiO_2)	1967	3573	19.1	1.166	2.29
V_2O_3	$D5_1$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	1970	3578	30.8	1.879	1.85
V_2O_5	$D8$, orthorhombic	690	1274	d.1750	d.3182	54.2	3.307	3.25
WO ₂	$C4$ (TiO_2)	-1550	-2822	-1430	-2606	17.8	1.086	1.87
$\beta\text{-WO}_3$	Orthorhombic	1473	32.4	1.977	3.39
W ₂ O ₅	Triclinic	Sublimation, -850	-1562	-1530	-2786	29.8	1.819	3.12
Y_2O_3	$D5_1$ (Sc_2O_3)	2410	4370	45.1	2.752	1.13
ZnO	$B4$ (wurtzite)	1975	3587	14.5	0.885	1.58
ZrO ₂	$C43$ monoclinic	2715	4919	22.0	1.343	1.57

(a) Molar volume at 25 °C (77 °F) or at transition temperature for structures not stable at 25 °C (77 °F).

[22].

Ossidazione selettiva

Gli ossidi del Ferro del Nichel e del Cobalto, che rappresentano le basi delle leghe più utilizzate in campo ingegneristico sono termodinamicamente meno stabili degli ossidi di alcuni soluti presenti nelle leghe stesse come Cromo, Silicio o Alluminio.

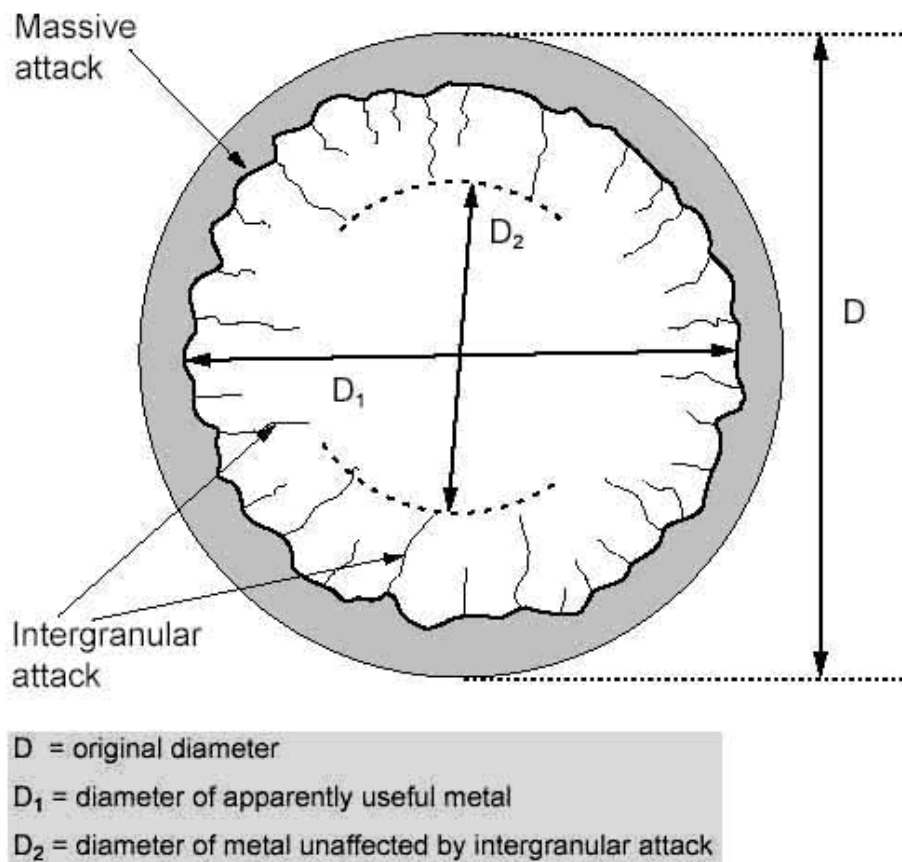
Quando uno di questi elementi di soluzione viene aggiunto al Ferro, al Nichel o al Cobalto, si aspetta una ossidazione interna del soluto per concentrazioni del soluto relativamente basse. Se la concentrazione del soluto aumenta sufficientemente, l'ossidazione del soluto cambierà da interna ad esterna, formando uno strato di ossido che protegge la lega da una rapida ossidazione. Questo processo è chiamato ossidazione selettiva.

La maggior parte di leghe a base di Cromo o di Cobalto sfruttano l'ossidazione selettiva del Cromo per formare uno strato di ossido di Cromo, che ne aumenta la resistenza all'ossidazione. Alcune leghe resistenti alle alte temperature, sfruttano l'Alluminio per formare uno strato di allumina per aumentare la resistenza all'ossidazione [22].

2.5 Considerazioni termodinamiche e cinetiche

Termodinamicamente, un ossido si forma sulla superficie metallica quando il potenziale di ossigeno dell'ambiente è più elevato della pressione parziale dell'ossigeno che sarebbe in equilibrio con l'ossido. La pressione parziale dell'ossigeno in equilibrio con l'ossido, può essere determinata dall'energia libera standard di formazione dell'ossido. Confrontando il potenziale dell'ossigeno nell'ambiente con la pressione parziale dell'ossigeno in equilibrio con l'ossido, è possibile determinare se l'ossido è in condizione di formarsi. Quando l'ambiente è riducente o non contiene una quantità misurabile di ossigeno, come in una combustione stechiometrica, allora il potenziale dell'ossigeno può essere determinato dai rapporti tra le pressioni parziali [62,63].

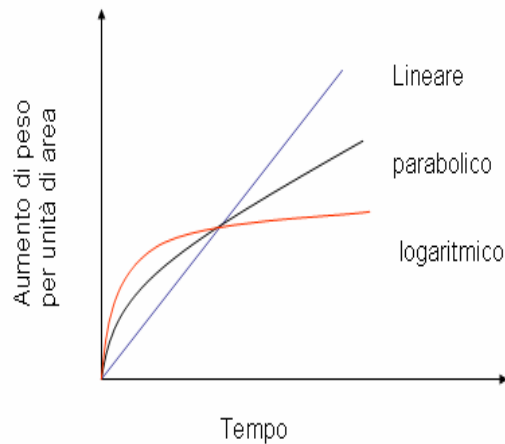
La figura seguente schematizza quali sono i parametri oggettivi di controllo di un provino sottoposto a corrosione alle alte temperature.



Metallographic method of measuring hot corrosion attack.

Velocità di ossidazione (Cinetica)

Da un punto di vista tecnologico, la velocità con cui i materiali metallici si ossidano è un parametro molto importante, poiché determina la vita utile della struttura. La velocità di ossidazione dei materiali metallici è in genere misurata ed espressa come aumento di peso per unità di superficie. Per l'ossidazione dei *metalli puri*, sono stati osservati vari andamenti della velocità di crescita dell'ossido, rappresentati da relazioni empiriche. Alcune tra le più comuni sono elencate in figura :



L'andamento più semplice di velocità di ossidazione è di tipo lineare :

$$w = k_L \cdot t$$

dove : w = aumento in peso per unità di superficie

t = tempo

k_L = costante lineare di velocità.

Un andamento lineare dell'ossidazione si verifica sui metalli che hanno film di ossidi porosi o ciccati, nei quali il trasporto degli ioni reagenti avviene ad una velocità più alta della reazione chimica di ossidazione. Esempi di metalli che si ossidano con legge lineare sono il Potassio, che ha un rapporto di volume ossido-metallo di 0,45 e il Tantalio che ha rapporto di volume pari a 2,50.

Quando la diffusione ionica è la fase che controlla l'ossidazione dei metalli, i metalli puri dovrebbero seguire la relazione parabolica:

$$w^2 = k_p t + C$$

dove : w = aumento in peso per unità di superficie

t = tempo

k_p = costante parabolica di velocità

C = costante

Molti metalli si ossidano seguendo una legge di velocità parabolica, in particolare quelli che formano ossidi spessi e omogenei. Il Ferro, il Rame e il Cobalto sono esempi di metalli che mostrano un comportamento parabolico. Alcuni metalli come Alluminio, Rame e Ferro a temperatura ambiente o leggermente più elevata si ossidano formando strati sottili secondo una legge di tipo logaritmico:

$$w = k_e \log (C t + A)$$

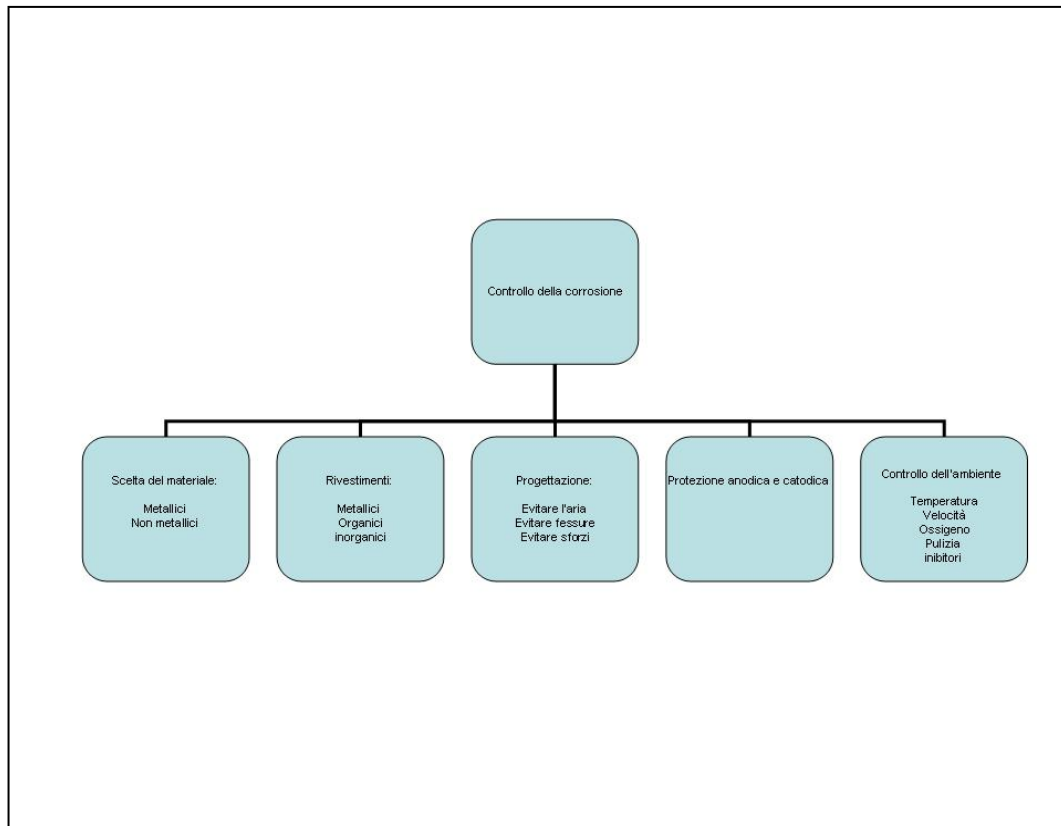
dove C e A sono costanti e k_e è la costante di velocità logaritmica. Questi metalli quando sono esposti all'ossigeno a temperatura ambiente si ossidano inizialmente in modo molto rapido, ma dopo giorni di esposizione la velocità scende a valori molto bassi.

Alcuni metalli che mostrano un comportamento lineare tendono ad ossidarsi catastroficamente alle alte temperature, a causa del verificarsi di veloci reazioni esotermiche sulle loro superfici; avviene di conseguenza una reazione di tipo autocatalitico che fa aumentare la temperatura e la velocità di reazione. Possono ossidarsi catastroficamente in questo modo metalli come il Molibdeno, il Tungsteno e il Vanadio, che hanno ossidi volatili. Anche leghe contenenti Molibdeno e Vanadio in piccole quantità, spesso mostrano un'ossidazione catastrofica che limita il loro uso in atmosfere ossidanti ad alta temperatura. L'aggiunta di elevati tenori di Cromo e di Nichel alle leghe del Ferro aumenta notevolmente la loro resistenza all'ossidazione e ritarda gli effetti della ossidazione catastrofica dovuta alla presenza di elementi come quelli citati [64].

2.6 Metodi comuni per il controllo della corrosione

La corrosione può essere controllata o prevenuta con molti metodi differenti. Da un punto di vista industriale, i fattori economici generalmente determinano la scelta del metodo di protezione opportuno. La resistenza alla corrosione dei materiali è dunque un aspetto importante, dovrebbero pertanto essere consultati sempre manuali e dati di corrosione per accertarsi di usare un materiale più adatto. Inoltre, la consultazione degli esperti delle ditte che producono i materiali può essere utile per assicurarsi di aver fatto la scelta migliore.

Il grafico seguente schematizza gli aspetti principali da individuare nel controllo della corrosione.



Esistono tuttavia, alcune regole generali di ragionevole validità che possono essere applicate per la scelta dei materiali metallici per applicazioni che richiedono resistenza alla corrosione:

- ✦ *Per ambienti riducenti non ossidanti, come acidi e in soluzioni acquose senza aria, può essere utile usare leghe al Nichel o di Rame.*
- ✦ *Per ambienti ossidanti può essere utile utilizzare leghe al Cromo.*
- ✦ *Per ambienti estremamente ossidanti, può essere utile utilizzare il Titanio e le sue leghe [65].*

È utile ricordare che è usato spesso, impropriamente, il termine di acciaio inossidabile, da coloro che non hanno dimestichezza dei fenomeni corrosivi. Con il termine acciaio inossidabile intendiamo una vasta classe di acciai che abbia un contenuto di Cromo superiore al 12%.

Capitolo Terzo

LEGHE CONVENZIONALI PER LE ALTE TEMPERATURE

3.1 Classificazione delle leghe convenzionali

Le Leghe, sono soluzioni solide di due o più elementi, nella maggior parte dei casi costituite da metalli; quelle impiegate industrialmente possono essere classificate in base al metallo che ne rappresenta il costituente principale. Si hanno così

- Le *leghe ferrose*, come gli acciai e le ghise;
- le *leghe leggere*, composte prevalentemente da Alluminio e Magnesio;
- le *leghe di Rame*, come i bronzi (Rame e Stagno) e gli ottoni (Rame e Zinco);
- le *leghe di Nichel*, simili a quelle dell'acciaio a basso tenore di Carbonio;
- le *leghe di Titanio* che mostrano particolari caratteristiche meccaniche [66].

Le leghe hanno proprietà meccaniche notevolmente diverse rispetto a quelle degli elementi di alligazione; come i metalli puri, esse sono generalmente lucenti e conducono bene calore e l'elettricità, ma sono caratterizzate da durezza e resistenza alla corrosione maggiori. L'acciaio, ad esempio, è molto più resistente e compatto del ferro battuto (che può essere considerato ferro allo stato puro) e le leghe di acciaio (miscele di acciaio con metalli quali il Cromo, la Manganese, il Molibdeno, il Nichel, il Tungsteno e il Vanadio) sono a loro volta più resistenti del semplice acciaio (lega Ferro-Carbonio).

Le leghe, vengono generalmente preparate miscelando i componenti allo stato fuso, tuttavia in tempi relativamente recenti sono stati sviluppati dei metodi di produzione che prevedono l'impiego di miscele polverizzate.

In questi processi, detti di sinterizzazione, le leghe vengono realizzate mescolando polveri di vari materiali, in ambienti caratterizzati da alte pressioni e temperature di incipiente fusione; si ottengono così materiali compatti e omogenei [67].

Le leghe a memoria di forma, sono categorie di leghe metalliche che hanno la proprietà di modificare sensibilmente la propria forma al variare della temperatura, e di riacquistare la forma originaria una volta riportate alla temperatura iniziale. Quasi tutti i materiali a memoria di forma, impiegati attualmente nell'industria, sono leghe di Nichel e Titanio.

Più in generale, gli acciai, secondo la norma UNI EN 20, possono essere classificati in base alla loro composizione chimica in:

- *acciai non legati* - caso in cui i tenori non raggiungono i valori in tab.
- *acciai legati* - caso in cui i tenori raggiungono almeno un valore in tab.

A queste due classi appartengono gli *acciai speciali*, generalmente destinati per i trattamenti termici.

<i>Elemento di lega</i>	<i>Tenore limite %</i>
<i>Alluminio</i>	<i>0.10</i>
<i>Bismuto</i>	<i>0.10</i>
<i>Boro</i>	<i>0.0008</i>
<i>Cromo⁽¹⁾</i>	<i>0.30</i>
<i>Cobalto</i>	<i>0.10</i>
<i>Lantanidi</i>	<i>0.05</i>
<i>Manganese</i>	<i>1.60</i>
<i>Molibdeno⁽¹⁾</i>	<i>0.08</i>
<i>Nichel⁽¹⁾</i>	<i>0.30</i>
<i>Niobio⁽²⁾</i>	<i>0.05</i>
<i>Piombo</i>	<i>0.40</i>
<i>Rame⁽¹⁾</i>	<i>0.40</i>
<i>Selenio</i>	<i>0.10</i>
<i>Silicio</i>	<i>0.50</i>
<i>Tellurio</i>	<i>0.10</i>
<i>Titanio⁽²⁾</i>	<i>0.05</i>
<i>Vanadio</i>	<i>0.10</i>
<i>Wolframio</i>	<i>0.10</i>
<i>Zirconio⁽²⁾</i>	<i>0.05</i>
<i>Altri(tranne Carbonio, fosforo, zolfo, azoto, ed ossigeno)</i>	<i>0.05</i>

(1) quando nell'acciaio, vengono simultaneamente prescritti due, tre o quattro di questi elementi, occorre considerare contemporaneamente:

- i tenori limite per ciascuno degli elementi;
- il tenore limite per l'insieme degli elementi, assunto uguale al 70% della somma dei tenori limite sopra indicati per ciascuno dei due, tre o quattro elementi presenti.

(2) la regola (1) valida anche per questi elementi.

3.2 Acciai al Carbonio

Si chiamano acciai al Carbonio le leghe Fe-C che contengono da una percentuale molto bassa circa 0,03% all'1,2% di Carbonio, dallo 0,25 all'1% di Manganese e quantità minori di altri elementi (come ad esempio il Silicio, o impurezze quali Fosforo e Zolfo). Tratteremo gli acciai al Carbonio come se fossero leghe binarie Ferro-Carbonio; gli effetti degli altri elementi negli acciai saranno comunque affrontati in seguito.

Fasi dell'acciaio al Carbonio

Le fasi presenti nelle leghe Ferro-Carbonio raffreddate molto lentamente a varie temperature e con percentuali di Carbonio fino al 6,7%, sono mostrate nel diagramma di stato Ferro-Carburo di Ferro Fe_3C (Fig. 1A). Questo diagramma di stato, non è un vero diagramma di equilibrio, dato che il composto Fe_3C che si forma, non è una fase di equilibrio. Sotto certe condizioni il carburo di Ferro, chiamato anche Cementite, può decomporsi nelle fasi più stabili di Ferro e Grafite. Tuttavia, per la maggior parte delle condizioni pratiche, la Cementite è molto stabile e può essere trattata come una fase di equilibrio.

Il diagramma Fe- Fe_3C contiene le seguenti fasi solide: ferrite α , austenite (fase γ), Cementite e ferrite δ .

Ferrite α : questa fase è una soluzione solida interstiziale del Carbonio nel reticolo cristallino CCC del Ferro. Essendo il Carbonio solubile solo parzialmente nella ferrite α , con una solubilità allo stato solido massima dello 0,02% a 723°C, la solubilità del Carbonio nella ferrite α diminuisce allo 0,005 % a 0°C.

Austenite (fase γ): la soluzione solida interstiziale del Carbonio nel Ferro γ è chiamata austenite. L'austenite ha una struttura cristallina CFC e una solubilità maggiore del Carbonio rispetto la ferrite α ; la solubilità del Carbonio nell'austenite ha un massimo del 2,06% a 1148°C e diminuisce allo 0,8% a 723 °C.

Cementite: il composto intermetallico Fe_3C è chiamato cementite. La cementite ha un limite trascurabile di solubilità e una composizione del 6,67% di Carbonio e del 93,3% di Ferro. La cementite è molto fragile e dura.

Ferrite δ : la soluzione solida interstiziale del Carbonio nel Ferro δ è detta ferrite δ . Essa ha una struttura cristallina CCC come la ferrite α , ma con una maggiore costante reticolare; la massima solubilità allo stato solido del Carbonio nella ferrite delta è dello 0,09% a 1465°C.

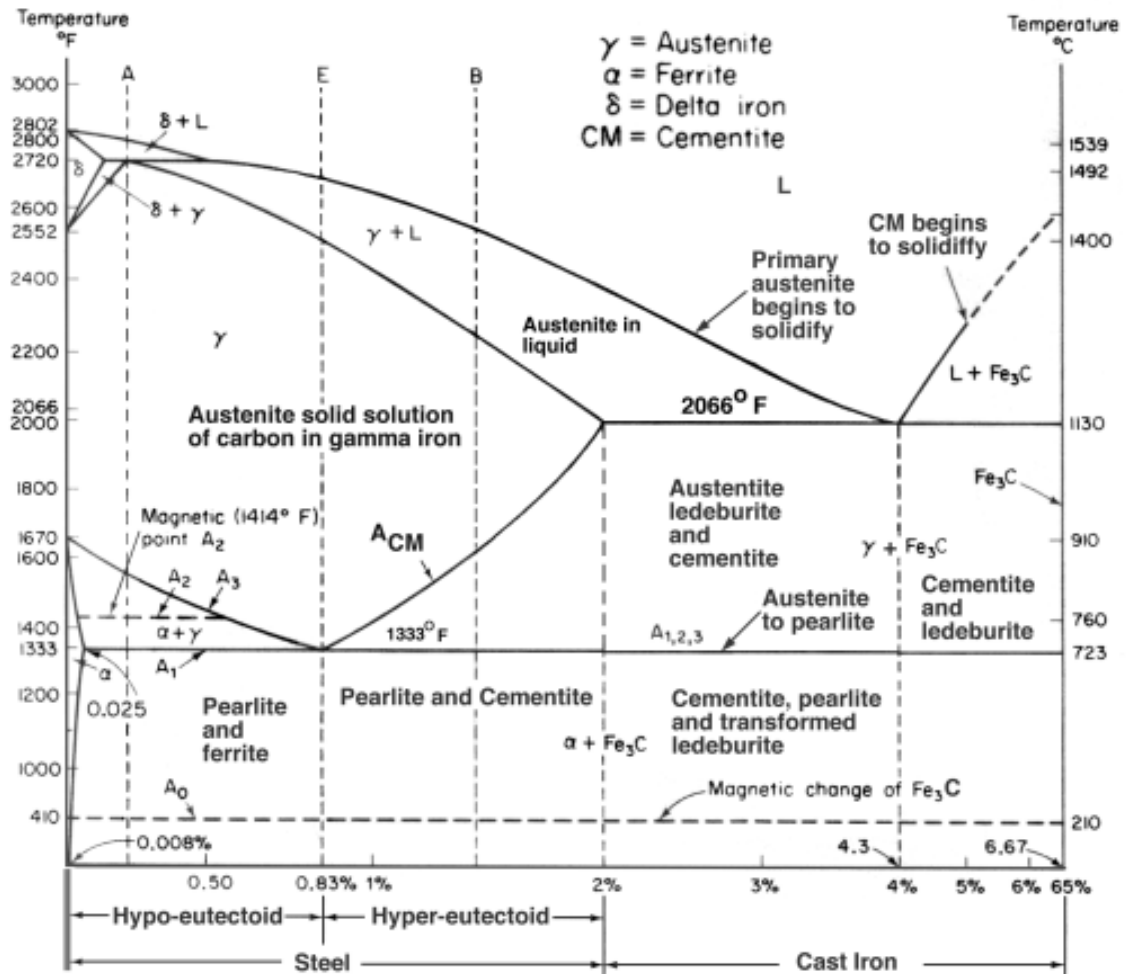


Figura 1A

La classificazione degli acciai al Carbonio maggiormente usata in campo internazionale è quella americana AISI-SAE (American Iron And Steel Institute, Society For Automotive Engineers)¹. Gli acciai al Carbonio, come del resto tutti gli acciai, contengono anche Manganese e Silicio, aggiunti durante la produzione dell'acciaio in quanto disossidanti e il Manganese anche in quanto desolforante. Gli acciai al Carbonio con un tenore di Carbonio molto basso (1010), hanno una resistenza meccanica relativamente bassa, ma sono duttili e lavorabili; l'applicazione più comune è nei tondini per il cemento armato. Ultimamente sono stati sviluppati gli acciai al Carbonio detti di qualità (<0,1% Carbonio), microlegati, con aggiunte cioè di elementi quali Niobio, Azoto, Vanadio e

¹ In base alla quale, un acciaio è designato mediante quattro cifre: le prime due cifre per gli acciai al carbonio sono 10, le altre due indicano la percentuale nominale di Carbonio presente, moltiplicata per cento. Ad esempio la sigla AISI- SAE 1030 indica che l'acciaio è al Carbonio, ed ha un contenuto nominale di Carbonio dello 0,30% [75].

Alluminio, in tenori in genere inferiori allo 0,1%, grazie anche al controllo delle dimensioni del grano ottenuto durante laminazione a caldo controllata. Gli acciai di qualità trovano notevoli impieghi in molte applicazioni come serbatoi, tubi in pressione [69].

3.3 Acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili e quelli resistenti al calore, possiedono una inusuale resistenza agli attacchi corrosivi di molti mezzi, sia a temperatura atmosferica che a temperature elevate e vengono prodotti per coprire le esigenze di un gran numero di applicazioni particolari. Oltre al Ferro e al Cromo, tutti gli acciai inossidabili contengono Carbonio, è inoltre difficile che tale contenuto scenda molto al di sotto dello 0.03% circa, e talvolta il Carbonio è aggiunto volontariamente anche oltre l'1.00%; maggiore è la quantità di Carbonio contenuta, più Cromo bisogna aggiungere, infatti, il Carbonio riesce a catturare Cromo per quantità anche 17 volte maggiori del suo stesso peso, per formare carburi. D'altro canto il Carbonio viene aggiunto per gli stessi scopi per cui lo si aggiunge nelle leghe ordinarie, e cioè per renderle più resistenti.

Altri elementi di alligazione sono invece aggiunti per migliorare la resistenza alla corrosione, per aumentarne la lavorabilità, etc.; tra questi elementi si citano Nichel, Molibdeno, Titanio, Silicio, Alluminio, Rame, Zolfo ed altri.

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è dovuta alla presenza di Cromo in tenore superiore al 12%; ciò permette a queste leghe di formare uno strato di ossido di Cromo superficiale che rende l'acciaio resistente alla corrosione in ambiente sufficientemente ossidante (tale strato è formato in gran parte da ossido di Cromo e da ossidi metallici, tutti del tipo $Me[OH]$). Il fenomeno si definisce "passivazione" [70].

Vi sono cinque principali tipi di acciai inossidabili: *ferritici*, *martensitici*, *austenitici*, *a struttura mista austenite ferrite*, e *indurenti per precipitazione*; in questo testo discuteremo solo i primi tre tipi.

➤ Acciai inossidabili ferritici	Fe-Cr
➤ Acciai inossidabili martensitici	Fe-Cr
➤ Acciai inossidabili austenitici	Fe-Cr-Ni

3.3.1 Acciai inossidabili ferritici²

Gli acciai inossidabili ferritici sono essenzialmente delle leghe binarie Ferro-Cromo, contenenti il 12-30% di Cromo. Sono chiamati ferritici in quanto la loro struttura, dopo i normali trattamenti termici, rimane ferritica (CCC). Il Cromo, dato che ha struttura cristallina CCC, come il Ferro delta e alfa, estende il campo di tali fasi e restringe quello della fase gamma, di conseguenza nel diagramma di stato Fe-Cr, si determina per un tenore di Cromo superiore al 12% la chiusura del campo gamma [71,72]. Poiché gli acciai inossidabili ferritici contengono più del 12% di Cromo, non vi sono più le trasformazioni $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, e conseguentemente essi raffreddano dalle alte temperature fino a temperature ambiente come soluzioni solide di Cromo nel Ferro CCC (ferrite). Le tipologie ferritiche sono state sviluppate per assicurare un gruppo di acciai inossidabili che resistano alla corrosione e all'ossidazione.

Gli acciai inossidabili ferritici costano relativamente poco, poiché non contengono Nichel, vengono utilizzati principalmente come materiali per costruzioni di tipo generale in cui è richiesta resistenza alla corrosione e al calore. La presenza di carburi nell'acciaio limita in parte la resistenza alla corrosione, recentemente sono stati conseguentemente sviluppati nuovi tipi di acciai inossidabili ferritici a basso tenore di Carbonio e Azoto, con una migliore resistenza alla corrosione.

Trattamenti termici sugli acciai inossidabili ferritici

Si possono migliorare le caratteristiche meccaniche di resistenza degli acciai inossidabili ferritici (che nella classificazione AISI sono definiti come "serie 400"), attraverso l'incrudimento, ottenuto con lavorazioni a freddo. Gli acciai inossidabili di tipo ferritico, non possono essere induriti in maniera significativa mediante trattamento termico, essi possono subire solamente trattamenti di ricottura e ricristallizzazione. Le leghe ad alto contenuto di Cromo sono soggette a fragilizzazione, ma resistono bene alla ossidazione a caldo. Tale gruppo, si presenta più resistente alla corrosione del tipo martensitico, ma

²La classificazione AISI-SAE designa gli acciai inossidabili in base ad un codice di tre cifre, la cui prima vale 3 per gli acciai inossidabili austenitici, 4 per gli acciai inossidabili ferritici e martensitici, mentre le altre due cifre hanno significato convenzionale (ad esempio rispettivamente AISI 304, AISI 410). La classificazione italiana UNI designa gli acciai inossidabili come tutti gli altri acciai legati in cui un elemento di lega supera il 5%, premettendo la lettera X seguita dalla percentuale di carbonio moltiplicata per cento, dalle sigle dei principali elementi di lega presenti ed infine dai loro tenori (ad esempio X8CrNi18); quando il numero identificativo dell'acciaio è seguito da una lettera L, vale a dire che l'acciaio inossidabile è a basso tenore di Carbonio con $C \leq 0.03$ [69].

generalmente meno resistente del tipo austenitico. Trattamenti termici inappropriati possono provocare fasi fragili in questi tipi di lega.

Tipi di acciai inossidabili ferritici in commercio

AISI 444 ► 18-23% Cr

446 ► 24-27% Cr

Sono spesso chiamati ferri al Cromo. Hanno un elevato tenore di Cromo (18-23% per il tipo 442; 23-27% per il tipo 446) e possono contenere materiali aggiuntivi di alligazione, come il Molibdeno per migliorare la resistenza alla corrosione (è il caso del tipo 444). Sono usati principalmente per attrezzature che devono resistere alle alte temperature, dove la resistenza alla sfaldatura è più importante della durezza e tenacia.

AISI 430

► 16-18% Cr Ni ≤ 0.5

È l'“acciaio al 17% di Cromo” (usato per la creazione di pentole per cucina, risulta essere molto lucido), facilmente lavorabile a freddo, presenta un basso incrudimento. Le caratteristiche di resistenza alla corrosione (sia a temperatura ambiente che elevata) e ai gas solforosi secchi, sono molto buone.

AISI 430F

► 16-18% Cr Ni ≤ 0.5

È una variazione della tipologia precedente. La lettera F indica che la lega contiene una percentuale di Carbonio ≤ 0.12%. Questo tipo di acciaio ferritico è ottenuto mediante l'aggiunta di Zolfo, per migliorarne la lavorabilità nell'utilizzo con macchine utensili per asportazione di truciolo. Le tre tipologie base 430, 430F, 430FS insieme alle due varianti 434 e 436, rappresentano la tipologia classica dell'acciaio inossidabile con 17% Cromo.

AISI 434

► 16-18% Cr Ni ≤ 0.5

Ha lo stesso tenore di Cromo del tipo 430, ma contiene anche circa l'1% di Molibdeno, che migliora significativamente la resistenza alla corrosione in diversi tipi di mezzi.

AISI 429

► 14-16% Cr

È maggiormente saldabile del tipo 430. Entrambi gli acciai hanno lo stesso contenuto di Carbonio, ma il tipo 429 ha un tenore più basso di Cromo (14-16%). Questo rapporto C / Cr permette al tipo 429 di essere considerato ferritico.

AISI 405

► 11.5-14% Cr Ni ≤ 0.5

Questo acciaio inossidabile ferritico contiene in lega Cr ed Al. È stato studiato per ottenere buone caratteristiche di tenacità nelle strutture saldate. Esso è impiegato a temperature abbastanza elevate. Gli utilizzi più comuni sono: tubi per scambiatori di calore, torri di distillazione, etc..

Ha un contenuto standard di Cromo del 12.5% e al massimo lo 0.08% di Carbonio. Aggiunte di 0.1 fino allo 0.3% di Al (che è un potente formatore di ferrite) evita la formazione di qualunque significativa formazione di austenite a qualunque temperatura. Ciò ne fa il tipo più adatto alla saldature; a questo buon grado di saldabilità si aggiunge il basso costo e la buona stabilità dimensionale, questa tipologia di acciaio inossidabile è spesso utilizzata come materiale di rinforzo nei recipienti di acciaio inossidabile al Carbonio.

AISI 409

► 10.5 - 11.75% Cr

È detto “Muffler grade”. Fu studiato per la realizzazione di silenziatori per le autovetture. Questo tipo di acciaio inossidabile ferritico è facilmente lavorabile per deformazione plastica e dà luogo a saldature molto tenaci. Questo tipo contiene almeno un contenuto di Cromo pari a quello che permette di considerarlo un acciaio inossidabile (10.5 fino a 11.75%) ed è stabilizzato mediante aggiunta di Titanio.

AISI 410

► 10.5 - 11.75% Cr

È il più usato soprattutto per il suo basso costo. Viene utilizzato laddove vi siano necessità di elevate quantità di prodotto e buona resistenza alla corrosione, ad esempio come materiale di riempimento per le torri di distillazione (per aumentare la superficie utile negli scambiatori di calore).

Proprietà meccaniche

Le leghe a contenuto minore di Cromo hanno proprietà meccaniche modeste. Le leghe che presentano tenori crescenti di Cromo, Molibdeno e Nichel, presentano durezza più elevata. Nelle leghe ad alto contenuto di Cromo, la saldatura dovrebbe essere fatta in modo da minimizzare il ritiro interstiziale, in modo da prevenire la riduzione di durezza. Tecniche inappropriate di saldatura possono provocare fragilizzazione [72]. Sono generalmente utilizzate per rifiniture decorative, o per usi non altamente performanti.

Lavorazione

Gli acciai inossidabili ferritici, mostrano generalmente una perdita di durezza all'aumentare dello spessore della sezione e perciò si stabilisce per ogni tipo di lega un valore massimo di spessore in base alla durezza richiesta.

Lo spessore massimo dovrebbe essere di circa 2.5 mm per le leghe a basso contenuto interstiziale [4].

3.3.2 Acciai inossidabili martensitici

La tipologia martensitica è stata sviluppata per garantire un gruppo di leghe resistenti alla corrosione che potessero essere temprati mediante trattamento termico. Le leghe di tipo martensitico sono acciai di puro Cromo senza Nichel e posseggono proprietà magnetiche. Gli acciai inossidabili martensitici sono principalmente utilizzati dove sono richieste proprietà di tenacia, durezza e usura. Gli acciai inossidabili martensitici sono essenzialmente delle leghe Ferro-Cromo con Cromo al 12-17% e Carbonio 0,15-1%, tale da far assumere all'acciaio ad alta temperatura, struttura austenitica che si trasforma in martensite durante la tempra a temperatura ambiente. Poiché la composizione degli acciai inossidabili martensitici viene fissata per consentire di avere le trasformazioni di fase citate, che permettono di ottenere elevata resistenza meccanica e durezza, la resistenza alla corrosione di questi acciai è relativamente bassa rispetto a quella degli acciai inossidabili ferritici e austenitici [72].

Trattamento termico

Il trattamento di tempra necessario per aumentare la resistenza meccanica e la tenacità degli acciai inossidabili martensitici è essenzialmente lo stesso degli acciai al Carbonio e degli acciai basso legati; l'acciaio viene austenitizzato, raffreddato ad una velocità sufficientemente alta per ottenere una struttura martensitica e poi viene rinvenuto per eliminare le tensioni interne e per aumentarne la tenacità. Tuttavia, l'elevata temprabilità dovuta al rilevante tenore di Cromo rende non necessaria una tempra in acqua e permette di ottenere una struttura martensitica anche con raffreddamenti più lenti. Mano a mano che nelle leghe Fe-Cr si aumenta il tenore di Carbonio, il campo di esistenza Ferro gamma, che ha un massimo al 12% circa di Cromo, si allarga. Di conseguenza le leghe Fe-Cr con un contenuto di Carbonio dell'1% possono contenere il 16% di Cromo ed essere ancora in grado di trasformarsi in austenite durante il trattamento di austenitizzazione, e di essere pertanto temprate [75].

Tipi di acciai inossidabili martensitici in commercio

AISI 440C



16% Cr

La lega AISI 440C con 16% di Cromo e 1% di Carbonio, è l'acciaio martensitico che ha durezza più elevata di qualsiasi altro acciaio resistente alla corrosione; la sua elevata durezza è dovuta alla matrice martensitica e alla presenza di una grande concentrazione di carburi primari [75].

Oltre al 440C, citiamo le tipologie: 403, 416, 420, le quali hanno tutte un contenuto in Cr del 12-14% e tenori in C del 0.09-0.16%.

3.3.3 Acciai inossidabili austenitici

È una famiglia di acciai inossidabili contenenti Cromo, Nichel. La tipologia austenitica è impiegata principalmente dove è richiesta la non ossidabilità; essa inoltre si presenta non magnetica. Le leghe austenitiche più comuni sono gli acciai *Fe-Cr-Ni*, e sono ampiamente note come serie 300.

Gli acciai inossidabili austenitici, grazie all'elevato contenuto di Cromo e Nichel, sono quelli che presentano la migliore resistenza alla corrosione tra tutti i tipi di acciai inossidabili, avendo poi anche buone proprietà meccaniche.

Gli acciai inossidabili austenitici, sono essenzialmente delle leghe ternarie Ferro-Cromo-Nichel contenenti circa il 16-25% di Cromo, 7-20% di Nichel. Queste leghe vengono chiamate austenitiche dato che la loro struttura rimane austenitica (CFC, tipo ferro gamma) a tutte le normali temperature di trattamento termico e anche a temperatura ambiente. La struttura cristallina CFC giustifica l'elevata formabilità degli acciai inossidabili austenitici. Gli acciai inossidabili austenitici, normalmente hanno una migliore resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili ferritici e di quelli martensitici, in quanto i carburi possono essere mantenuti in soluzione solida attraverso un raffreddamento rapido dalle elevate temperature. Tuttavia, se queste leghe devono essere saldate o raffreddate lentamente dalle alte temperature attraverso l'intervallo che va da 850°C a 500°C, possono diventare suscettibili alla corrosione intergranulare, a causa della precipitazione di carburi di Cromo al bordo di grano. Questa difficoltà può essere parzialmente superata sia abbassando il contenuto massimo di Carbonio a circa 0,03% (AISI 304L, AISI 316L) sia aggiungendo elementi di lega come il Niobio (AISI 347) o il Titanio (AISI 321) che si combinano con il Carbonio della lega [72].

Tipi di acciai inossidabili austenitici in commercio³

AISI 304 ► 17-19% Cr 8-11% Ni

I diversi tipi (305-308) si differenziano per la diversa quantità di Nichel che contengono; all'aumentare di questa diminuisce l'incrudimento durante la lavorazione. Possiedono caratteristiche non elevate a temperatura ambiente e ottime a temperatura molto basse (soprattutto la resilienza), hanno elevata resistenza a fatica con scarsa sensibilità agli intagli.

AISI 309S ► 22-24%Cr Ni 12-15%

Si distinguono per la presenza di Nichel. Sono acciai resistenti alle elevate temperature e vengono anche chiamati acciai “refrattari” ad indicare le elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione e resistenza meccanica che presentano a caldo. Contengono Carbonio in % ≤ 0.08 . La lettera S indica invece che sono presenti tracce di Zolfo in maniera rilevante mantenendosi però $\leq 0.030\%$.

AISI 316 – 317 ► 16-18.5% Ni 11-14%

Sono caratterizzati dalla la presenza di Molibdeno, il quale permette una buona resistenza alla corrosione per vaiolatura e più resistenza allo “stress corrosion”. La presenza di Molibdeno, ferritizzante, implica un maggior utilizzo di Nichel per garantire la stabilità dell'austenite. Hanno migliori caratteristiche meccaniche ad elevate temperature.

AISI 321 - 347 – 348 ► 17-19% Cr 9-12% Ni

Sono detti “stabilizzati”. Derivano da 304 e 316 con aggiunta di Titanio e Niobio. La caratteristica più importante è quella di evitare fenomeni di formazione di ossidi di Cromo e conseguente perdita di resistenza alla corrosione. Elemento caratterizzante è il Titanio in quantità di $\sim 0.3-0.4\%$.

³ La tipologia L di questa famiglia, garantisce una resistenza alla corrosione ancora maggiore, infatti la lettera “L” indica un basso contenuto di Carbonio: esso infatti viene mantenuto sotto lo 0.03% per evitare la precipitazione di carburo di Cromo ai confini del grano, nell'intervallo critico di temperature 430-900°C, fatto che favorirebbe la corrosione a bordo grano, depauperando la lega di Cromo.

La tipologia H contiene un minimo di 0.04% fino ad un massimo di 0.10% di Carbonio ed è utilizzata principalmente per applicazioni ad elevate temperature [75].

AISI 304L - 316L

► 17-19% Cr 9-12% Ni

Sono due varianti del 304 e 316, nelle quali il Carbonio è presente in piccole quantità (quantità inferiori allo 0.03%), così da dilatare il tempo di precipitazione dei carburi di Cromo, nell'intervallo di temperature 450-850°C, tale da consentire la realizzazione di strutture saldate senza che si verifichino precipitazioni di carburi nelle zone saldate. Le caratteristiche sono simili a temperatura ambiente mentre sono leggermente inferiori a temperatura elevate. L'acciaio 316 ha una aggiunta di Molibdeno (con piccola riduzione del contenuto di Carbonio e aggiunta di Nichel per garantire il mantenimento della struttura austenitica richiesta) per migliorare la resistenza al pitting e alla corrosione intergranulare.

AISI 316SL

► 16-18.5% Cr 11-14% Ni

È caratterizzato soprattutto da un elevato tenore di Molibdeno (in quantità maggiore o uguale a 2.5 %). Ha ottime caratteristiche di resistenza alla corrosione. Questi acciai sono impiegati per resistere all'azione di gas caldi e di residui di combustione a $T > 550^{\circ}\text{C}$, secondo le indicazioni della EURONORM 95.

La differenza tra i vari gruppi si rileva sia nella composizione chimica (acciai non legati-acciai legati), sia in base all'impiego (acciai di qualità-acciai speciali), sia per quanto riguarda la resistenza alla corrosione alle alte temperature [76].

Trattamenti termici

Vengono assoggettati a trattamento termico ad alta temperatura, seguito da un rapido raffreddamento detto solubilizzazione, allo scopo di disciogliere nella matrice, i carburi di Cr precipitati dal bordo dei grani austenitici, la cui presenza è nociva, perché diminuiscono localmente la resistenza alla corrosione del materiale. Per questo stesso motivo, il tenore di Carbonio viene tenuto basso.

Proprietà meccaniche

Diverse leghe con contenuti più elevati di Cromo e Nichel, sono utilizzate per migliorarne la durezza e la resistenza all'ossidazione ad elevate temperature; sono spesso utilizzate in ambienti ossidanti e carburanti alle alte temperature, ne sono esempi le 309 e 310.

Utilizzi degli acciai inossidabili austenitici

Tipicamente le leghe di questa categoria sono utilizzate per componenti aerospaziali, parti di motori di turbine a gas, pale di elicotteri e micro-collegamenti. La lega più utilizzata in tutte le applicazioni industriali è il tipo 304, cioè il tipo base 18-8 (18% Cromo, 8% Nichel) con contenuto massimo di Carbonio dello 0.08%. Gli acciai 301 e 302, utilizzati principalmente nelle

applicazioni di architettura, hanno contenuto di Carbonio più elevato, fatto che ne riduce la resistenza alla corrosione al di sotto del livello richiesto nella maggior parte delle applicazioni delle industrie chimiche. Per condizioni operative in impianti di processo che prevedono contatto con soluzioni acquose di acidi o altre condizioni operative a basse temperature le tipologie più utilizzate sono 304L, 321, 347, 316 e 316L [77].

3.4 Acciai inossidabili duplex

Sono leghe costituite essenzialmente da Cromo-Nichel-Molibdeno, ed aggiunte di Azoto per ottenere una microstruttura doppia, combinazione ferritica e austenitica; gli acciai duplex, sono l'ultimo ritrovato nel campo degli acciai inossidabili. I moderni acciai inossidabili duplex sono stati sviluppati per trarre vantaggio dalle loro proprietà di resistenza e durezza, comportamento all'erosione, fatica e resistenza a corrosione, alta conducibilità termica, bassa dilatazione termica, proprietà dovute alla microstruttura ferrite-austenite. Le applicazioni tipiche riguardano tubazioni per pozzi petroliferi e pozzi di gas naturale, dove è importante la resistenza alla corrosione [18]. Questi acciai hanno un elevato contenuto di Cromo, dal 18 al 26%, piccole quantità di Nichel, dal 4 al 8%, e generalmente contengono Molibdeno.

Queste leghe sono moderatamente magnetiche, e non possono essere indurite mediante trattamento termico; possono essere saldate per tutto lo spessore della sezione. Gli acciai duplex sono meno sensibili ad essere intaccati rispetto ai tipi ferritici ma soffrono di perdite di resistenza agli urti se esposti per lunghi periodi alle alte temperature, al di sopra dei 300°C. In questo modo, gli acciai duplex combinano alcune delle proprietà delle due classi principali. Essi resistono alla corrosione, sebbene non quanto gli acciai ferritici e la loro durezza è superiore a quella degli acciai ferritici ma più bassa di quella degli acciai austenitici.

Gli acciai usati per getti di fonderia sono simili a quelli utilizzati per i semilavorati. La maggior parte delle leghe utilizzate per getti deriva da una tipologia utilizzata per i semilavorati, infatti la tipologia C-8 è l'equivalente di fonderia della tipologia AISI 304 per semilavorati.

La lettera C che precede la indicazione numerica indica che la tipologia è usata principalmente per la resistenza alla corrosione da liquidi, mentre la lettera H indica l'utilizzo alle alte temperature [78].

3.5 Resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è funzione non solo della composizione ma anche del trattamento termico, delle condizioni superficiali, delle procedure di lavorazione meccanica, tutte cose che possono modificare l'attività termodinamica della superficie e dunque condizionare sensibilmente la resistenza alla corrosione. Non è necessario trattare termicamente l'acciaio inossidabile per raggiungere l'inerzia. Lo strato inerte si forma spontaneamente in presenza di ossigeno. Più frequentemente, quando gli acciai sono trattati termicamente per aumentare l'inerzia (passività), con trattamenti di passivazione, i contaminanti della superficie vengono rimossi per immersione in soluzioni apposite, per permettere allo strato inerte di riformarsi in aria, cosa che accade quasi immediatamente.

Ossidazione in aria e atmosfere di combustione pulite

✦ *Comportamento degli acciai al Carbonio*

A temperature al di sotto di 570°C il Ferro ossida formando composti che sono sostanzialmente differenti da quelli che esso formerebbe per temperature superiori. Per temperature superiori a 780°C l'acciaio al Carbonio ossida facilmente seguendo una legge di tipo lineare. Potrebbe non essere adatto nell'utilizzo in aria o atmosfere particolarmente ossidanti a temperature maggiori di 650°C, ci si aspetta che per temperature maggiori di 650°C l'ossidazione sia molto più veloce. Il Silicio è molto utile per migliorare la resistenza all'ossidazione degli acciai al Cromo-Molibdeno; l'elemento più importante per migliorare la resistenza all'ossidazione è però il Cromo.

✦ *Comportamento degli acciai inossidabili: Ferritici e Austenitici*

Quando la temperatura di servizio raggiunge i 640°C, gli acciai inossidabili ferritici, i quali hanno una struttura cristallina cubica a corpo centrato, perdono drasticamente le loro caratteristiche di resistenza. Le leghe con una struttura cristallina a facce centrate sono preferite a 640°C. Agli acciai Fe-Cr si aggiunge del Ni, per stabilizzare la struttura austenitica CFC. La struttura austenitica è più resistente per conformazione alla resistenza per scorrimento viscoso, rispetto alla ferrite. Gli acciai inossidabili austenitici della serie 300 sono stati utilizzati in numerose industrie per applicazioni ad alte temperature. La resistenza all'ossidazione di diversi acciai austenitici è migliorabile con l'aggiunta di Nichel. Non esistono studi sistematici che riportano condizioni di aria di combustione variabile; nella atmosfera di combustione il comportamento ossidativo delle leghe

o dei metalli, non è controllato unicamente dall'Ossigeno, i prodotti della combustione come H_2O , CO , CO_2 , hanno una forte influenza sui fenomeni di ossidazione.

Le leghe di acciaio, hanno generalmente una buona resistenza all'ossidazione alle alte temperature, ciò vuol dire vite utili ragionevoli, a temperature comprese tra $540^{\circ}C$ e $870^{\circ}C$; per temperature superiori a $870^{\circ}C$ si ricorre a leghe base Nichel [69].

Utilizzi in ambienti tipici

Gli acciai inossidabili sono utilizzati principalmente in ambienti umidi. All'aumentare della percentuale di Cromo e di Molibdeno cresce anche la resistenza dell'acciaio alle soluzioni aggressive. Un contenuto più alto di Nichel riduce inoltre il rischio di corrosione. La resistenza degli acciai austenitici alla corrosione dipende in generale dal tipo di fenomeno corrosivo. Un acciaio inossidabile sarà più o meno resistente alla corrosione in genere, piuttosto che a quella per vaiolatura, etc. in funzione delle quantità dei vari elementi alliganti [79].

La resistenza alla vaiolatura e alla crepatura è molto importante se l'acciaio deve essere utilizzato in un ambiente contenente cloruri. Tipicamente la resistenza alla vaiolatura e alla crepatura migliora all'aumentare del contenuto di Cromo, Molibdeno e Azoto. L'acqua marina, rappresenta un ambiente molto severo, che può attaccare l'acciaio inossidabile causando corrosione per vaiolatura o per crepatura [22].

Tuttavia, sono state progettate leghe specifiche per questo tipo di ambiente, ad es. la lega 254 SMO (S31254) ha ottenuto molti successi nell'utilizzo in condizioni ambientali con acqua marina, in applicazioni come navi, desalinatori, e industrie di processo costiere. Nonostante gli ottimi risultati, la letteratura riporta qualche caso di innesco del fenomeno corrosivo. Allora, per condizioni ambientali che comportano forti attacchi corrosivi per crepatura o in caso di alte temperature, è da preferirsi la lega 654 SMO (S32654) [69].

La maggior parte degli acciai privi di Molibdeno, può essere utilizzata alle alte temperature in ambienti che prevedono il contatto con gas caldi. In tali condizioni, la lega si ricopre di uno strato di ossido superficiale. A temperature ancora maggiori l'ossido comincia a stratificarsi.

La temperatura di stratificazione cresce al crescere del contenuto di Cromo. Un tipo molto comune di acciaio per le alte temperature è la lega S31008, priva di Molibdeno e con un contenuto di Cromo variabile tra 24 e 26% [80].

Grazie alla composizione bilanciata e all'aggiunta di Cerio, oltre ad altri elementi, la lega 253 MA (S30815) può essere utilizzata a temperature fino a 1150-1200°C in aria [81].

Si noti che è stata utilizzata la nomenclatura UNS per caratterizzare le leghe di cui sono state citate proprietà e caratteristiche di resistenza corrosiva alle alte temperature.

3.6 L' influenza degli elementi alliganti

Gli elementi che più influenzano la resistenza alla corrosione alle alte temperature degli acciai inossidabili sono di difficile determinazione. Sono stati proposti vari studi in letteratura, tra essi consideriamo lo studio proposto da Sedriks, il quale ha individuato in una classe di elementi alliganti, quelli che caratterizzano in modo sensibile le proprietà della lega. Questi elementi sono i seguenti: [82]

Cromo. Il Cromo è un elemento primario per la formazione dello strato inerte o dello strato di ossido di Cromo resistente alla corrosione alle alte temperature. Altri elementi possono influenzare l'efficacia del Cromo nel formare lo strato, ma nessun altro elemento è in grado di dare luogo alle caratteristiche proprie di un acciaio inossidabile.

Lo strato di ossido di Cromo si forma a partire da una percentuale di Cromo in lega del 10.5% circa, ma in questa quantità può fornire solo una protezione limitata in aria. All'aumentare del contenuto di Cromo, aumenta la protezione fornita dall'ossido alla lega. Quando la percentuale arriva a 25-30%, lo strato fornisce una notevole protezione e viene massimizzata la resistenza all'ossidazione ad alta temperatura.

Nichel. È utilizzato in quantità opportune in grado di stabilizzare la fase austenitica e produrre acciai inossidabili austenitici. Si ottiene anche un beneficio per quanto riguarda la resistenza alla corrosione, perché il Nichel promuove la ripassivazione, specialmente in ambienti riducenti. Il Nichel è particolarmente utile nel migliorare la resistenza agli acidi minerali. Quando la quantità di Nichel è aumentata fino a 8-10% (si ricorda che il livello necessario per garantire una struttura austenitica in un acciaio inossidabile è di circa il 18% di Cromo), la resistenza alla corrosione diminuisce.

Tuttavia, se si aumenta il contenuto di Nichel oltre tale soglia, la resistenza alla corrosione aumenta al crescere del contenuto di Nichel.

Manganese. Un altro elemento utilizzato per stabilizzare la struttura austenitica è la Manganese che in combinazione con quantità di Nichel, svolge molte delle funzioni svolte nella lega dal Nichel. Gli effetti della Manganese sulla corrosione non sono ben documentati. La Manganese, notoriamente, si combina con lo Zolfo per formare solfuri, la morfologia e composizione di questi solfuri può condizionare significativamente la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili, specialmente per quel che riguarda la resistenza alla corrosione per vaiolatura.

L'Azoto. È benefico per gli acciai inossidabili austenitici perchè migliora la resistenza alla corrosione per vaiolatura, ritarda la formazione della fase sigma e può aiutare a ridurre la segregazione del Cromo e del Molibdeno negli acciai duplex.

Molibdeno. In moderate quantità il Molibdeno, in combinazione con il Cromo, è molto efficace nello stabilizzare lo strato inerte in presenza di cloruri.

Il Molibdeno è particolarmente efficace nel migliorare la resistenza alla corrosione per vaiolatura e per crepatura.

Il Carbonio. Non sembra avere un ruolo intrinseco nelle caratteristiche degli acciai inossidabili, ma ha un ruolo importante per la sua tendenza a formare carburi che possono modificare la composizione della matrice o di bordo grano che possono portare ad una riduzione della resistenza alla corrosione.

3.7 Nuove tipologie di acciai inossidabili

Questa tipologia di materiali è utilizzata nelle applicazioni per le quali gli acciai inossidabili delle serie 200, 300 e 400 possono non garantire una adeguata protezione dalla corrosione, come ad esempio gli impianti di processamento chimico, quelli di raffinazione del petrolio, il settore marino, il trattamento termico, gli impianti per il controllo dell'inquinamento.

I materiali resistenti alla corrosione possono essere così classificati:

Acciai inossidabili superferritici, i quali contengono una percentuale di Cromo del 25-30% e piccole quantità di Molibdeno e risultano più economici rispetto alle attrezzature in Nichel e a base Nichel. Un fattore che gioca molto a favore degli acciai superferritici è la loro resistenza agli attacchi corrosivi dovuti ai cloruri.

Acciai inossidabili superaustenitici, sono leghe con una aggiunta significativa di Nichel, Molibdeno o Rame, ed inoltre alcuni elementi stabilizzanti. Sebbene sono più costosi dei superferritici, queste leghe sono più facili da lavorare e saldare, e sono disponibili per la realizzazione di sezioni trasversali più pesanti come quelle che si possono trovare nelle barre e nei getti di fonderia [83].

Leghe a tempratura per precipitazione, sono leghe che possono essere temprate per precipitazione, contengono generalmente Cromo e meno dell'8% di Nichel, oltre ad altri elementi in piccole quantità.

Tali materiali possono essere induriti mediante trattamento termico. Questa tipologia offre al progettista una combinazione unica di lavorabilità, resistenza, facilità di trattamento termico e resistenza alla corrosione non riscontrabili in altre classi di materiali. Le leghe induribili per precipitazione sono state per lo più sostituite dalle superleghe, più sofisticate e a più elevata resistenza. Sebbene progettate come materiali per la produzione di barre, tondini, fili metallici, etc., tuttavia si trovano sempre più in forma laminata e piatta. Gli acciai inossidabili semiaustenitici induribili per precipitazione furono originariamente progettati per produrre laminati in fogli, ma hanno ora moltissime applicazioni in altre forme. Inizialmente utilizzati come materiali aerospaziali, molte di queste leghe, stanno riscuotendo successo commerciale per il loro costo.

3.8 Sviluppi futuri

Superleghe di Nichel

Questi materiali sono generalmente usati dove le applicazioni possono essere molto severe per l'ambiente altamente corrosivo nei riguardi dei metalli superferritici o superaustenitici. Una intera classe di superleghe a base Nichel è stata sviluppata negli ultimi anni per realizzare elementi in grado di sopportare alte temperature e ambienti fortemente ossidanti, nonché di resistere a creep. La maggior parte delle superleghe di Nichel sono composte da 50-60% di Nichel, 15-20% di Cromo, 15-20% Cobalto; piccoli tenori di Alluminio (1-4%) e di Titanio (2-4%) sono aggiunti per avere indurimento per precipitazione.

Le superleghe a base di Nichel sono formate principalmente da tre fasi :

- una matrice di austenite gamma;
- una fase precipitata di Ni_3Al e Ni_3Ti chiamata gamma primaria;
- particelle di carburi (conseguenti all'aggiunta di circa 0,01-0,04% di Carbonio).

La gamma primaria fornisce a queste leghe la resistenza meccanica e stabilità alle alte temperature, mentre i carburi stabilizzano i bordi di grano alle alte temperature [78].

Le leghe metalliche ODS

Le leghe metalliche ODS (oxide dispersion strengthened), sono costituite essenzialmente da leghe di Fe-Cr-Al o Ni-Cr-Al e da particelle di ossido di Ittrio distribuite uniformemente all'interno della lega. La particolare microstruttura a grano grosso (fenomeno dell'ingrossamento del grano) diminuisce la duttilità e la tenacità, solitamente secondo una direzione privilegiata, e le particelle di ossido, conferiscono alla lega elevate proprietà meccaniche (resistenza a creep, a fatica oligociclica, etc), ad alte temperature (oltre 1200°C). Inoltre questi materiali formano uno strato esterno protettivo di ossido di Cromo, e di Alluminio che li rende particolarmente resistenti in ambiente ossidante alle elevate temperature [84]. Le superleghe e gli ODS, saranno trattate nello specifico nei prossimi capitoli.

Capitolo Quarto

LE SUPERLEGHE

4.1 Introduzione

Una superlega è una lega di solito basata sul gruppo VIIIB della tavola periodica, sviluppata per condizioni operative ad elevate temperature, dove si riscontrano sforzi meccanici relativamente alti e dove è richiesta frequentemente un'alta stabilità dimensionale.

La tavola periodica è colorata in base ai gruppi di elementi, con una legenda in basso:

- Nonmetalli
- Metalli alcalino-terrosi
- Semimetalli
- Serie degli attinidi
- Gas nobili
- Metalli alcalini
- Elementi di transizione
- Alogeni
- Serie dei lantanidi

Il termine “superlega” è stato usato per la prima volta dopo la Seconda Guerra Mondiale, per descrivere un gruppo di leghe sviluppate per l’uso nei turbocompressori e nelle turbine dei motori degli aerei che richiedevano alte prestazioni ad elevate temperature. La maggior spinta per il loro sviluppo successivo è stata la richiesta di componenti di efficienza sempre maggiore, particolarmente per lo sviluppo di turbine a gas per applicazioni militari e civili in veicoli aerospaziali, marini e terrestri.

I componenti di una turbina si trovano a lavorare in uno degli ambienti dalle più impegnative ed aggressive condizioni, da qui la necessità di sviluppare materiali in grado di sopportare alte temperature e ambienti fortemente ossidanti per tempi lunghi. Il grande successo dello sviluppo delle superleghe ha contribuito notevolmente al miglioramento delle performance in campo ingegneristico, miglioramento direttamente proporzionale allo sviluppo di leghe resistenti a temperature sempre più alte. Mentre nelle prime turbine a gas l’uso delle superleghe era limitato a temperature inferiori agli 815°C, attualmente nei moderni motori aerei le temperature arrivano fino a 1100°C [85].

Queste leghe, in genere, consistono di varie combinazioni fatte tra i seguenti

elementi: Ferro, Nichel, Cobalto e Cromo e in quantità minore Tungsteno, Molibdeno, Tantalio, Niobio, Titanio e Alluminio. Le più importanti proprietà delle superleghe sono la resistenza per lungo tempo a temperature sopra i 650°C (resistenza a creep) e la resistenza alla corrosione a caldo e all'erosione.

Molti tipi di leghe appartengono all'ampio gruppo delle superleghe:

- ✦ leghe Base Ferro contenenti Cromo e Nichel,
- ✦ complessi composti di Ferro-Nichel-Cromo-Cobalto,
- ✦ leghe base Cobalto indurite dai carburi,
- ✦ leghe Base Nichel indurite per alligazione e leghe Base Nichel indurite per precipitazione o dispersione.

4.2 Le superleghe a base Nichel

Le principali caratteristiche delle superleghe a base Nichel derivano in maniera marcata dalla precipitazione di una ordinata fase intermetallica, $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, detta fase γ' che è coerente con la matrice CFC, soluzione solida di $\gamma\text{-Ni}$.

Lo sviluppo di differenti superleghe è stato ottenuto attraverso la combinazione di modifiche sulla composizione che controllano diversi aspetti dell'interazione γ/γ' :

- frazione volumetrica di γ'
- solubilità di γ'
- γ/γ' lattice *mismatch* (disaccoppiamento matrice-precipitato)
- l'uso di approcci più convenzionali di alligazione di rinforzo per la soluzione solida e la resistenza alla corrosione
- l'introduzione di nuovi processi tecnologici (solidificazione direzionale, monocristallina, tecnologia di sinterizzazione, alligazione meccanica, ecc.) [86].

Le superleghe a base di Nichel contengono una varietà di elementi in un vasto numero di combinazioni. Alcuni elementi vanno in soluzione solida conferendo una o più delle seguenti proprietà: *resistenza meccanica* (Molibdeno, Tantalio e Tungsteno), *resistenza all'ossidazione* (Cromo e Alluminio), *stabilità di fase* (Nichel) e *aumentando la frazione volumetrica* di precipitati secondari (Cobalto). Altri elementi come Alluminio e Titanio, sono aggiunti per formare la fase γ' $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, composto intermetallico cubico a facce centrate, responsabile delle buone proprietà delle superleghe di Nichel alle alte temperature. Un altro precipitato intermetallico, in grado di migliorare le proprietà resistenziali è la fase γ'' , Ni_3Nb , tetragonale a corpo centrato, usata in alcune leghe (Inconel 718) per finalità specifiche. I carburi sono anch'essi importanti costituenti nelle superleghe di Nichel, in quanto devono essere presenti al bordigrano per produrre la resistenza e la duttilità desiderata. Sono inoltre essenziali per il controllo della dimensione del grano e sono capaci di produrre un certo grado di durezza della matrice, precipitando in fine dispersione all'interno di essa. Alcuni carburi sono insensibili a qualsiasi trattamento termico, mentre altri li richiedono per essere presenti. Possono esserci molti tipi di carburi in funzione della composizione della lega e del trattamento termico. Essi sono: MC , M_{23}C_6 , M_6C e M_7C_3 , dove M sta per uno o più tipi di metallo. Altri elementi come Boro e Zirconio sono aggiunti in quanto promuovono la stabilizzazione del bordograno con il conseguente aumento della vita a creep; d'altra parte molti elementi (Cobalto, Molibdeno, Tungsteno, Cromo, ecc.), sebbene aggiunti per le loro positive qualità, possono in alcune circostanze partecipare alla formazione di fasi indesiderate (come la fase Laves, etc.). Infine bisogna menzionare una classe di elementi detti "tramp elements" (tramp = vagabondo, disoccupato) di cui fanno parte Si, P, S, Pb, Bi, Te, Se e Ag.

Sono presenti in quantità minori della parte per milione (ppm), soprattutto dislocati lungo il bordograno e provocano una diminuzione piuttosto marcata delle proprietà. L'aspetto ancor più negativo sta nel fatto che non sono visibili al microscopio ottico o elettronico, ma la loro presenza è rilevabile solo attraverso l'analisi alla spettroscopia Auger. Elementi come Mg e Ce hanno la tendenza a legarsi con alcuni di questi elementi dannosi formando composti come solfuri o fosfuri. In questo modo viene annullato l'effetto dannoso dei "tramp elements" [87].

La resistenza delle superleghe dipende molto dalla *dimensione del grano*. È stato trovato che la vita a rottura e la resistenza a creep aumentano all'aumentare della dimensione del grano. La resistenza è un fattore che dipende anche dallo spessore del pezzo: minore è lo spessore minore sarà la resistenza a creep e la vita del pezzo stesso. È inoltre importante considerare la relazione che intercorre tra lo spessore del pezzo e la dimensione del grano: tanto minore è la sezione, tanto maggiore deve essere la dimensione del grano per avere una buona resistenza a creep. Va comunque evitata un'eccessiva dimensione di grano in quanto può facilitare scorrimenti lungo il bordograno e fratture intergranulari.

Alcuni esempi di superleghe base Nichel indurite per precipitazione sono raccolti nella seguente tabella [88].

Lega	Composizione, %										
	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	Altri
Hastelloy B	1.0 max	63.0	2.5 max	28.0	---	---	---	---	5.0	0.05	0.03 V
Inconel 600	15.5	76.0	---	---	---	---	---	---	8.0	0.08	0.25max Cu
Nimonic 75	19.5	75.0	---	---	---	---	0.4	0.15	2.5	0.12	0.25 max Cu
Astroloy	15.0	56.5	15.0	5.25	---	---	3.5	4.4	<0.3	0.06	0.03 B, 0.06 Zr
IN 100	10.0	60.0	15.0	3.0	---	---	4.7	5.5	<0.6	0.15	1.0 V, 0.06 Zr, 0.015 B
René 80	14.0	60.0	9.5	4.0	4.0	---	5.0	3.0	---	0.17	0.015 B, 0.03 Zr
Udimet 630	17.0	50.0	---	3.0	3.0	6.5	1.0	0.7	18.0	0.04	0.004 B
MAR-M 004	12.0	69.8	---	4.5	---	2.0	1.0	5.9	---	---	4.4 Ta, 1.3 Hf, 0.01 B, 0.05 Zr

4.3 Superleghe base Nichel-Ferro

Il motivo per cui viene usato anche Ferro in queste superleghe è soprattutto dovuto al fattore economico. La maggior parte di queste leghe ha come estremo superiore di utilizzo l'intervallo dai 700 agli 815°C; se le prestazioni di un impianto crescono e le temperature si spostano verso livelli più elevati, esse devono essere sostituite dalle superleghe a base Nichel.

Le leghe contenenti consistenti quantità sia di Nichel che di Ferro ed indurite per precipitazione, formano una classe distinta di superleghe; esse vengono usate in turbine a gas ed a vapore, come palette, dischi, alberi, involucri protettivi, ed in alcuni motori automobilistici come valvole. Le leghe di maggior importanza per applicazioni in temperatura superiore ai 550°C circa sono quelle con matrice cubica a facce centrate (CFC), poiché un reticolo compatto è più resistente ai processi di deformazione dipendenti dal tempo.

Un gran numero di elementi vengono aggiunti per ottenere una o più funzioni; il miglior rinforzo per leghe con matrice CFC è dato da elementi come il Titanio, l'Alluminio e il Colombio, che danno origine a fasi intermetalliche come la γ' (ordinata CFC) e la γ'' (ordinata TCC) della matrice, per mezzo di un opportuno trattamento termico. Elementi come il Cromo ed il Ferro possono entrare in γ' e γ'' . Le leghe CFC possono essere indurite dall'aggiunta di Carbonio per formare carburi; Azoto e Fosforo vengono a volte impiegati per rafforzare questo effetto. Il Carbonio stesso può poi promuovere la formazione di carburi a bordo grano, come $M_{23}C_6$ e M_6C per indurre resistenza in queste zone.

Le più importanti fasi indurenti per precipitazione nelle superleghe Nichel-Ferro sono le seguenti:

- * : cubica a facce centrate
- ** : tetragonale a corpo centrato
- *** : esagonale compatto.

Simbolo	Struttura	Composizione
γ'	Ordinata CFC*	$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$
γ''	Ordinata TCC**	Ni_3Cb
Ni_3Ti (o η)	Es.comp.***	Ni_3Ti
Ni_3Cb (o δ)	Ortorombica	Ni_3Cb

La struttura di queste superleghe consiste di una matrice austenitica

(fase γ CFC), indurita da precipitati che possono essere degli intermetallici o carburi, e contenente all'incirca il 25-60% di Nichel ed il 15-60% di Ferro. Le più importanti sono quelle indurite da precipitati γ' e γ'' ; un aspetto importante di queste leghe è che esse possono essere suscettibili alla precipitazione di una o più fasi secondarie del tipo η , δ , μ , o Laves. Queste ultime fasi possono essere benefiche o dannose, a seconda della morfologia, e possono essere usate per il controllo di struttura e proprietà [89].

Tre esempi di superleghe Base Ni-Fe, ben conosciute e diffuse nelle applicazioni, sono: A-286, lega ricca in Ferro, indurita da γ' e contenente η ; Incoloy 901 (in seguito chiamata 901), ricca in Nichel, indurita da γ' e contenente η ; Inconel 718 (in seguito chiamata 718), ricca in Nichel, indurita da γ'' e contenente δ . Un'altra lega usata è la Pyromet 860, anch'essa ricca in Nichel, indurita da γ' , e che può formare fase η [6].

4.4 Tipologie di superleghe base Ni-Fe

Tutte le superleghe Base Ni-Fe sono indurite per precipitazione ma variano nelle caratteristiche del processo di indurimento. Per far chiarezza su questi effetti le leghe vengono qui divise a seconda del meccanismo predominante.

- ✚ Un gruppo numeroso è quello contenente le leghe indurite dalla fase ordinata γ' CFC, esempi ne sono: la A-286, la 901 e la 860. Questo gruppo può a sua volta essere suddiviso in leghe contenenti bassi quantitativi di Nichel (25-26%), come la A-286, che vengono usate fino a temperature di 650°C, e leghe contenenti Nichel in maggiori quantità (42-43%), come la 901 e la 860, usate fino a temperature di 815°C.
- ✚ Le Inconel 718 e 706 (contenente più ferro rispetto alla 718) rappresentano un secondo gruppo nel quale l'indurimento primario è dato dalla fase ordinata γ'' TCC; queste leghe presentano eccellenti proprietà a

temperature criogeniche³ e vengono usate fino a 650°C.

- ✦ Un terzo gruppo deve il proprio indurimento a carburi, nitruri e carbonitruri, come le serie HMN (Fe, 18.5 Cr, 9.5 Ni, 3.5 Mn) e CRMD (Fe, 23 Cr, 5 Ni, 5 Mn, 1 W, 1 Mo); esse vengono usate fino a circa 815°C.
- ✦ L'ultimo gruppo contiene leghe per le quali non è possibile l'indurimento per precipitazione o lo è in minima parte: Hastelloy X (Ni, 22 Cr, 18.5 Fe, 9 Mo, 1.5 Co) ed Inconel 625 sono esempi tipici. Queste leghe vengono usate soprattutto in applicazioni nelle quali si hanno sforzi modesti a temperature dell'ordine di 1100°C, nelle quali il requisito principale è la resistenza all'ossidazione [90].

La matrice austenitica

La fase austenitica in molte superleghe base Ni-Fe deve mostrare un opportuno bilanciamento tra i quantitativi di Nichel e Ferro; questo equilibrio è molto significativo in quanto influenza il costo della lega ed il suo range di applicazione temperatura-sforzo. Tenori elevati di Nichel sono generalmente associati a maggiori temperature di esercizio, migliore stabilità e maggior costo.

Dal momento che molte di queste superleghe contengono tenori di Carbonio relativamente modesti, meno dello 0.1%, e quantitativi significativi di elementi ferritizzanti come Cromo e Molibdeno, la quantità minima di Nichel per mantenere la matrice austenitica è all'incirca il 25% in peso. L'aggiunta di Cobalto o di altri elementi austenitizzanti può abbassare significativamente questa quantità.

Alti tenori di Ferro, in aggiunta ad un abbassamento del costo e ad una migliorata malleabilità, tendono ad un innalzamento del punto di fusione; sfortunatamente, leghe ricche in Ferro hanno una peggiore resistenza all'ossidazione rispetto a leghe ricche di Nichel [9].

³ Il limite superiore delle temperature criogeniche non è ben definito, ma il National Institute of Standards and Technology degli Stati Uniti ha stabilito che il termine criogenia riguardi tutti i fenomeni che avvengono a temperature inferiori a -150°C. Alcuni scienziati assumono come limite superiore il punto di ebollizione dell'ossigeno (-183°C). Le temperature criogeniche vengono raggiunte mediante l'evaporazione rapida di liquidi volatili o mediante l'espansione di gas inizialmente confinati a pressioni di 150-200 atmosfere.

4.5 Elementi indurenti per soluzione

Tipicamente, gli elementi indurenti per soluzione aggiunti nelle superleghe base Ni-Fe includono approssimativamente il 10-25% di Cromo, 0-9% Molibdeno, 0-5% Titanio, 0-2% Alluminio e 0-7% Colombio. Il Tungsteno può essere usato al posto del Molibdeno, così come il Tantalio al posto del Colombio, ma il costo e gli svantaggi dovuti alla maggior densità determinano una piccola richiesta di questi elementi pesanti.

Dei precedenti elementi, il Molibdeno è considerato il più utile ed inoltre contribuisce alla formazione di carburi e fase γ' ; il parametro reticolare del Cobalto è troppo simile a quello del Nichel e del Ferro per renderlo un effettivo elemento indurente. Tuttavia il Molibdeno espande il reticolo della matrice γ , mentre il Cobalto lo restringe, se essi sostituiscono il Ferro. Inoltre entrambi possono partecipare all'effetto di *mismatch* γ - γ' ed in questo modo influenzano la precipitazione e la stabilità di γ' .

Il Cromo è un efficace indurente della fase γ della matrice ed inoltre entra a far parte della fase γ' , tuttavia la sua funzione principale è conferire resistenza all'ossidazione.

Anche il Carbonio, il Colombio, il Titanio, l'Alluminio, il Vanadio e lo Zirconio si sciolgono nell'austenite, ed in questo modo si comportano da indurenti per soluzione ma questa non è la loro funzione principale nelle superleghe di uso commerciale [7].

4.6 Elementi indurenti per precipitazione

I più efficaci indurenti per precipitazione sono il Titanio, il Colombio e l'Alluminio; essi formano composti con il Nichel del tipo A_3B , che sono le fasi ordinate γ' CFC ed ordinate γ'' TCC, le quali conferiscono i maggiori effetti di indurimento alle elevate temperature.

È importante notare che il Titanio è il principale formatore di γ' , mentre il Colombio è il principale formatore di γ'' nelle superleghe a Base Ni-Fe, indurite per precipitazione di γ' o γ'' . L'Alluminio, che è solo in minima parte contribuente a queste fasi, è invece efficace nel conferire resistenza all'ossidazione. Possono inoltre essere trovati nelle fasi γ' e γ'' Cobalto, Ferro, Molibdeno, Tungsteno, Cromo, Vanadio e Zirconio [9].

4.7 Altri elementi con effetti benefici

Vengono introdotti intenzionalmente anche altri elementi in queste superleghe: il Boro viene aggiunto in quantità dell'ordine dello 0.003-0.03% per migliorare la lavorabilità e le proprietà di resistenza a rottura, così come lo Zirconio, che inoltre è un elemento formatore di carburi. Alcuni studi indicano che l'effetto di questi due elementi in corrispondenza del bordo di grano è tale da indurre cambiamenti nelle relazioni tra le energie interfacciali e ciò favorisce la coalescenza e la sferoidizzazione di fasi secondarie precipitate a bordo grano. Tali particelle globulari, a blocchi o sferoidizzate, danno luogo ad un bordo grano più duttile in confronto a quello associato ad un film continuo [91].

4.8 Meccanismi di indurimento

Tutti gli elementi indurenti per soluzione solida influenzano il parametro reticolare della matrice γ e talvolta anche quello della fase γ' ; è inoltre ben noto che l'effetto di indurimento di un precipitato è correlato al suo grado di coerenza o incoerenza con la matrice, quindi in aggiunta all'effetto di indurimento per soluzione solida questi elementi possono avere un notevole effetto sull'efficienza dell'indurimento per precipitazione.

Il principale meccanismo di indurimento nelle superleghe base Ni-Fe è la precipitazione di γ' e γ'' ; alla base vi è il concetto che un precipitato dalle giuste dimensioni e distribuzione ostacola il passaggio delle dislocazioni attraverso la struttura cristallina, sebbene questa sia certamente una spiegazione affrettata [92].

4.9 Overaging (superinvecchiamento)

Nelle superleghe a base Ni-Fe i precipitati indurenti spariscono per valori di temperatura compresi nel range tra i 650 ed i 760°C, formando un'altra struttura e morfologia che risulta essere meno efficace nell'indurimento. Questo comportamento può essere correlato alla maggior tolleranza, da parte del Ferro, per altre strutture, ed inoltre stabilisce un limite superiore alla temperatura di utilizzo di questa classe di superleghe. In leghe indurite da Titanio ed Alluminio, con prevalenza del primo, può eventualmente formarsi fase η esagonale e quindi sostituire la γ' . Inoltre, a differenza di questa ultima, la fase η non può contenere altri elementi.

La sua precipitazione avviene in due modi: a bordo di grano in forma cellulare o all'interno del grano sotto forma di piastrine. La precipitazione cellulare consiste in lamelle alternate di γ e η aventi orientazioni casuali rispetto al grano al cui interno stanno crescendo; la sua presenza è spesso associata ad una perdita di proprietà meccaniche dovuta all'ingrossamento della spaziatura tra lamelle di η . L'incrudimento ed un maggior quantitativo di Titanio aumentano la driving force per la formazione di η ; aggiunte di Alluminio, d'altra parte, inibiscono la formazione di η per due motivi: primo η non presenta solubilità per questo elemento (al contrario di γ'), e quindi deve essere rimosso dai siti di nucleazione di η prima che essa possa svilupparsi. In secondo luogo l'Alluminio diminuisce la distorsione γ/γ' , riducendo quindi la driving force per la precipitazione di η [12].

4.9 Altre fasi

Come già precedentemente notato, questo tipo di superleghe è soggetto alla precipitazione di altre fasi, tipizzate dalla σ e dalla Laves; la loro presenza può alterare le caratteristiche meccaniche, assieme ai concomitanti cambiamenti nella matrice e nella chimica del bordo di grano. Il grado di cambiamento è inoltre correlato alla quantità, morfologia e distribuzione delle fasi in questione, e non sempre la loro presenza è dannosa.

La sigma e le altre fasi simili (μ e Laves) hanno un effetto specifico e dannoso sulle proprietà della lega: la loro morfologia a piastrine è un eccellente sito di nucleazione e propagazione di cricche, che portano ad una frattura fragile a bassa temperatura, allo stesso modo degli acciai inossidabili ferritici contenenti fase sigma. Il loro aspetto più importante è comunque la resistenza a rottura a temperature elevate: esse presentano un alto contenuto di metallo refrattario,

sottratto alla matrice e che quindi ne causa l'indebolimento. Inoltre, la frattura ad alta temperatura avviene catastroficamente lungo le piastrene di sigma piuttosto che a bordo grano [94].

Le fasi TCP

In leghe nelle quali la composizione non è stata controllata attentamente, può venire indotta la formazione di fasi dure ed indesiderate durante il trattamento termico o durante il servizio. Le fasi TCP sono caratterizzate come composti con strati di atomi a massimo impacchettamento, i quali formano dei network a forma di paniere intrecciato allineati con i piani ottaedrici della matrice austenitica CFC. Queste fasi, i cui effetti sono normalmente dannosi, appaiono come sottili piastrene, che spesso nucleano al bordo grano di carburi.

Fase sigma

Questa fase dalla struttura tetragonale viene trovata per un ampio intervallo di composizioni e per un rapporto tra le misure atomiche variante tra 0.93 e 1.15. Un film continuo di fase sigma a bordo grano può ridurre notevolmente la duttilità, mentre in forma intragranulare a blocchi può incrementare la duttilità a creep. Quando precipita in forma di piastrene ci si aspetta che l'interfaccia con la matrice funga da sito preferenziale per una facile frattura.

Analisi condotte sulla A-286 mostrano che il Nichel tende ad evitare di entrare a far parte di questa fase, di conseguenza la formazione di sigma è favorita quando il Nichel nella lega è impegnato in altre fasi o quando il suo quantitativo totale viene ridotto. Incrementando il tenore di Alluminio si favorisce la presenza di sigma e per alte concentrazioni può portare ad una lega fragile e difficile da forgiare. Parte dell'effetto dell'Alluminio è associato alla rimozione di Nichel dalla matrice per formare γ' o β ; comunque non tutti questi effetti sono dovuti a questa ragione.

In molti studi si è visto che la presenza di $M_{23}C_6$ non permette la nucleazione di sigma. Infatti sono coinvolte due precipitazioni competitive.

La precipitazione di carburi può sia ritardare che accelerare la formazione di sigma, a seconda degli elementi coinvolti.

Aumentando il tenore di Silicio si favorisce la presenza di sigma e per quantitativi di essa maggiori del 5% si ha una drastica caduta di resistenza ad impatto a temperatura ambiente.

Fase Laves

In queste leghe, la fase Laves si trova di solito nella morfologia esagonale tipo $MgZn_2$, con formula generale $(Fe, Mn, Cr, Si)_2(Mo, Ti, Nb)$ ed è favorita

dall'aumento della quantità di certi elementi come Silicio e Colombio.

Come nel caso della fase sigma, l'aggiunta di elementi può influenzare in modo indiretto, ma molto significativo la stabilità di questa fase, per esempio l'aggiunta di Alluminio nella Inconel 718 causa instabilità, mentre il livello di boro nella Incoloy 901 determina se la fase Laves appaia o meno.

Sono inoltre stati fatti dei tentativi di sviluppo di leghe indurite dalla precipitazione di fase Laves ma, sebbene si fosse avuto un certo indurimento, la crescita della fase era molto rapida [95].

Fase Gamma

Sono state individuate numerose composizioni per questa complessa fase CFC, che si trova generalmente a bordo grano in forma globulare. Un fattore comune (basato su studi sulla A-286) è il Nichel, assieme a Titanio e Silicio; il Cobalto ed il Ferro possono sostituirsi al Nichel in questa fase ed il Silicio occupa un ruolo chiave nella sua formazione.

Un'importante conseguenza della fase Gamma è la rimozione di Nichel dalla matrice e quindi un aumento della tendenza alla formazione di fasi sigma e Laves. Anche se la fase Gamma ha un modesto effetto sull'energia assorbita ad impatto a temperatura ambiente e sulle proprietà tensili per sforzi indipendenti dal tempo a 650°C. Studi effettuati sulla lega A-286 evidenziano che le proprietà di sforzo a rottura alla stessa temperatura mostrano un peggioramento associato alla formazione di cricche all'interfaccia fase-Gamma/bordo-grano. Questo peggioramento è accompagnato da un sostanziale incremento in duttilità che potrebbe mostrarsi utile se un'applicazione richiede un compromesso tra le proprietà [96].

4.10 Funzione dei Carburi

La funzione dei carburi è triplice: primo, se sono presenti in quantità sufficienti carbonio ed altri elementi, si ha precipitazione di carburo nella matrice, consentendo una prima fonte di indurimento (la dimensione dei precipitati deve essere dell'ordine dei 300nm per un effettivo effetto indurente); secondo, carburi a bordo grano promuovono la resistenza in questa regione e sono spesso essenziali per un comportamento ottimale della lega; terzo, il Carbonio, in combinazione con certi elementi li inibisce dal contribuire all'instabilità delle fasi. I carburi che si formano sono del tipo MC, M_6C , $M_{23}C_6$ ed in minor quantità M_7C_3 e M_4C_3 .

Effetto di indurimento

Nel considerare l'indurimento della matrice austenitica per precipitazione, nelle

leghe vengono impiegati Carbonio soltanto, Carbonio ed Azoto (carbonitruri), Carbonio e Fosforo e Carbonio con Azoto e Fosforo. L'aggiunta di Fosforo induce una precipitazione più finemente dispersa rispetto all'uso del solo Carbonio. Da misure di parametro reticolare, appare che esso si sostituisca nella formazione di $M_{23}C_6$ dando luogo a $(M, P)_{23}C_6$, che presenta un matching migliore con il reticolo della matrice. Questo elemento inoltre ritarda la tendenza al sovrainvecchiamento del precipitato [97].

I precipitati coinvolti in queste leghe possono anche formarsi secondo una morfologia di Widmantten (intragranulare), o con una struttura cellulare nucleata a bordo grano: questa ultima fa diminuire il limite di snervamento e la duttilità a temperatura ambiente ed è anche deleteria nei confronti della resistenza ad alta temperatura.

Al crescere del contenuto di Carbonio ed Azoto, o di Carbonio più Azoto più Fosforo, risultano migliorate le proprietà in temperatura, ma cresce anche la tendenza a formare struttura cellulare; quindi è necessario individuare una appropriata temperatura di invecchiamento con un tenore di elementi che garantiscano buoni livelli di resistenza ($C + N + P \sim 0.5\%$) e questo valore di temperatura è generalmente attorno ai 700°C . Ciò limita però il campo di applicazione della lega.

Sotto opportune condizioni, i carburi nelle superleghe sono suscettibili a rottura, causando così effetti di concentrazione di sforzo. È necessario però un valore limite di deformazione superficiale per la rottura del carburo e ciò può essere prevenuto da un'opportuna sequenza di lavorazione. La prevenzione del fenomeno di cracking è importante in quanto le superleghe a base Nichel-Ferro sono frequentemente usate in applicazioni a fatica [98].

Effetti dei carburi a bordo grano

È possibile notare che con un tenore in Carbonio inferiore allo 0.01% la resistenza a rottura e la duttilità possono essere drasticamente ridotte e si ha inoltre una tendenza verso la formazione di fasi indesiderate. Sebbene il carburo $M_{23}C_6$ sia presente in alcune delle superleghe a base Nichel-Ferro, ci sono numerosi casi nei quali questo tipo di carburo non è presente o lo è in minima parte. Per esempio, nella Inconel 718 sono stati trovati solo precipitati di M_6C , disposti a bordo grano di grani grossi; in una lega la cui composizione era vicina alla A-286, l'unica fase individuata a bordo grano era TiC .

L'effetto sulle proprietà meccaniche della precipitazione di carburi a bordo grano può essere dannoso. La formazione di film di TiC a bordo grano nella V-57 e nella A-286 con l'esposizione a 1100°C ed oltre risulta essere dannosa alle caratteristiche di forgiatura e saldabilità; sembra che, in leghe di questo tipo, MC

non sia così stabile da precludere un suo collasso, seguito dalla riprecipitazione di TiC a bordo grano. Studi compiuti sulla V-57 hanno stabilito che è possibile migliorarne la resistenza a rottura sotto carichi ciclici eliminando la precipitazione semicontinua di TiC per mezzo di un trattamento termico che permette la precipitazione in forma cellulare di Ni₃Ti. Sebbene sembri che i film di carburi in generale riducano le proprietà in un modo o nell'altro, è stato tuttavia affermato che essi non sono dannosi per le proprietà di rottura a creep, ma anche tensili, della Inconel 718 [99].

Nel passato, la sensibilità all'intaglio di queste superleghe era erroneamente attribuita ad un precipitato cellulare ben definito, ma ora si sa che leghe come la A-286 e la V-57 in queste condizioni non esibiscono necessariamente questo comportamento. La condizione di sensibilità all'intaglio in queste leghe è dovuta ad una precipitato di M₂₃C₆ cellulare, ma non ben definito.

Le caratteristiche della precipitazione a bordo grano di M₂₃C₆ sono state attentamente esaminate in leghe non commerciali; è stata individuata una preferenza nella distribuzione dei precipitati in corrispondenza delle zone di non allineamento del bordo [100]. I punti tripli sono siti favoriti per la precipitazione di carburi, ed i bordi grano immediatamente adiacenti ad essi ne sono impoveriti. Questo comportamento probabilmente deriva da un impoverimento di atomi di soluto in queste aree, dovuto alla rapida crescita dei carburi ai punti tripli [101].

4.11 Boro ed elementi presenti come tracce

Il Boro. Gli effetti benefici del Boro (ed in minor misura dello Zirconio) sulle proprietà a creep sono un fenomeno ben documentato nelle superleghe a base Nichel-Ferro. Sebbene si concordi in genere sul fatto che il Boro eserciti la sua influenza a bordograno, i dettagli del meccanismo (o dei meccanismi) che agiscono rimangono oscuri. L'aggiunta di Boro può migliorare sensibilmente le proprietà resistenziali e a rottura: un modo in cui questo miglioramento può avvenire è attraverso l'inibizione della reazione di precipitazione della fase η in forma cellulare, che, se presente in quantità eccessive, riduce la resistenza a creep. Anche lo Zirconio agisce similmente al Boro nei riguardi della precipitazione di η . La conseguenza pratica di questo comportamento è che può essere aggiunto più Titanio per ottenere una lega più resistente, poiché il Boro contrasterà la tendenza del Titanio a promuovere la reazione di precipitazione cellulare, che causa un degrado delle proprietà.

Nelle Discaloy, l'aggiunta di Boro porta ad una dispersione del precipitato a bordograno con conseguente aumento in duttilità; questo, di conseguenza, permette di incrementare il contenuto di Titanio (sempre all'interno dei limiti), alla condizione che il Boro venga incrementato appropriatamente. Il Boro inoltre riduce la solubilità del Carbonio nell'austenite; come risultato, può ridurre la dimensione dei precipitati TiC e $M_{23}C_6$, mentre ne accresce il loro numero. È stata notata anche un'affinazione della dimensione del grano, e ciò può essere utile in applicazioni nelle quali si richiede un'alta duttilità, come la saldabilità. Se la quantità di Boro è sufficiente, si formano boruri, ed essi possono essere responsabili di effetti deleteri come l'inizio di una cricca di fatica [102].

Elementi in tracce. La presenza non intenzionale di tracce di elementi, come Piombo, Antimonio, Arsenico, Stagno, Bismuto, Gallio, Tellurio e Selenio è un argomento importante nel campo delle superleghe. Concentrazioni basse nel range da 1 a 25 ppm possono influenzare il comportamento a creep delle superleghe a base Nichel ed a base Cobalto, e sembra logico presumere che questi elementi infragiliranno anche le superleghe a base Nichel-Ferro. È già noto che molti di questi elementi partecipano a reazioni di infragilimento da tempra quando presenti in concentrazioni da 10 a 700 ppm.

4.13 Formazioni delle fasi secondarie

Le superleghe a base Nichel e Ferro sono più inclini alla formazione di fasi secondarie come la Gamma, la σ , la μ e la Laves rispetto alle superleghe a base Nichel; parte della formazione può avvenire già nel lingotto. Ad ogni modo, se viene condotto un accurato controllo chimico e vengono impiegati degli appropriati step di lavorazione a caldo per il trattamento del lingotto, queste piccole quantità di fasi secondarie sono eliminate.

Fasi secondarie presenti nel prodotto finito possono influenzare le proprietà meccaniche a causa dei cambiamenti chimici associati alla loro formazione, ma anche a causa dei loro effetti diretti. La grandezza di questi cambiamenti sarà una funzione della morfologia, della distribuzione e della frazione volumetrica di fase presente.

Dal momento che molte di queste leghe non vengono impiegate a temperature superiori ai 750°C circa, la formazione di queste fasi durante il servizio è relativamente rara; inoltre, la loro natura “povera” rende improbabile la formazione di grosse frazioni volumetriche di queste dannose fasi.

Le piastrine di σ sono in genere associate ad una frattura fragile all’interfaccia matrice–piastrina, o inducono una perdita di resistenza a causa dell’impiego non efficiente degli elementi in lega. Nonostante ciò, studi sulla 718 hanno mostrato che piccole quantità di fase σ formatasi durante il servizio non influenzavano le proprietà di resistenza a rottura. La formazione di μ , anche se dannosa per alcune leghe di Nichel, è innocua per le proprietà ad alta temperatura della Pyromet 860; studi sulla Laves variano, come risultati, dalla utilità, all’innocuità fino ad un comportamento dannoso [103]. La fase Gamma, un complesso cubico di Nichel, Titanio e Silicio, diminuisce la vita a rottura della A-286, ma senza avere altri effetti nocivi sulle altre proprietà.

La formazione di fasi secondarie in queste leghe deve essere evitata dove possibile, a causa degli effetti imprevedibili che possono seguire; bassi stati energetici ed assenza di elementi che prendono parte direttamente alla formazione di fasi secondarie ne limiteranno la comparsa [104].

4.14 Lavorazioni

Le tecniche di lavorazione rappresenteranno probabilmente il fattore più significativo nel miglioramento delle performance nel prossimo futuro.

Processi fusori

Anche se la maggior parte delle leghe di cui si è parlato vengono lavorate per deformazione plastica, il processo fusorio è di importanza critica per le proprietà finali. Inoltre, per alcune leghe come quelle della famiglia CRM-D si parla di possibili impieghi nella forma di getti.

Gli effetti prodotti dalla segregazione chimica in un lingotto di materiale possono portare alla formazione di fasi indesiderate e di altri spiacevoli effetti nel prodotto lavorato. Per esempio, aree di segregazione “a lentiggine” nella A-286 associate alla fase Laves con fusione incipiente a 1150°C possono produrre risultati sfavorevoli nel successivo trattamento di forgiatura.

Il fenomeno di segregazione nei getti di Incoloy 901 può portare alla formazione di aree a scacchi contenenti fase η , e la lega risulta avere minore resistenza a snervamento e duttilità [105].

È stato suggerito l'uso di un ciclo di omogeneizzazione come procedura per ridurre la formazione di Laves nella A-286 e di δ nella Inconel 718; se la segregazione è sufficientemente intensa, il trattamento di omogeneizzazione potrebbe non essere sufficiente a rimuovere tutti gli effetti sfavorevoli. L'uso di procedure facenti ricorso ad elettrodi consumabili con arco sotto vuoto produce un miglioramento rispetto ad una fusione ottenuta in aria per induzione, per una serie di motivi:

- Può avvenire l'affinazione sotto vuoto
- Viene minimizzata la formazione di ossidi, nitruri e carbonitruri
- Non avviene contaminazione del crogiolo
- La rapida velocità di solidificazione fa diminuire la segregazione

Questi fattori hanno portato a successivi miglioramenti quali: incrementata forgiabilità, produzione di lingotti di dimensioni maggiori, maggiori proprietà tensili, a fatica, duttilità e di sforzo a rottura del prodotto lavorato, così come proprietà uniformi nel prodotto finale.

Forgiatura

Poiché le superleghe a base Ferro vengono generalmente usate dopo lavorazione, è normalmente compresa l'operazione di forgiatura. Billette per forgiatura vengono generalmente fornite come barre quadre forgiate alla pressa o a sezione circolare laminate a caldo, a seconda della misura richiesta. La pulizia della lega ha probabilmente il più grande effetto sulla forgiabilità a caldo, infatti la segregazione di nitruri e carbonitruri presente nei getti si presenta in aspetto filiforme nel prodotto lavorato. Una velocità di deformazione più elevata tende a diminuire il range di lavorabilità a caldo della A-286 e di altre leghe simili. Fattori che limitano il range delle temperature di forgiatura possono alterare significativamente le proprietà ottenibili in queste leghe.

Una delle più significative variabili microstrutturali nelle applicazioni di queste superleghe è la dimensione della grana: la produzione di una determinata dimensione della grana è strettamente connessa con la pratica della forgiatura. Variazioni della dimensione sono generalmente accompagnate da altri cambiamenti che danno luogo a significativi effetti sulle proprietà.

Come regola generale, una dimensione maggiore produce migliori proprietà di rottura a creep con meno duttilità, mentre una grana fine porta a proprietà meccaniche superiori sotto condizioni non dipendenti dal tempo, con una duttilità molto maggiore. Una grana uniforme è una garanzia migliore di proprietà uniformi, quindi è necessario migliorare la pratica della forgiatura per ottenere una uniformità quanto possibile maggiore, che poi risponderà positivamente al successivo trattamento termico. È stato suggerito che la dimensione ASTM 6 o 7 nella Inconel 718 produca le migliori proprietà a rottura; dimensioni maggiori portano a sensibilità all'intaglio, mentre dimensioni minori inducono una perdita in resistenza [106].

Trattamenti termici di invecchiamento

La forgiatura ed il trattamento di soluzione controllano la forma del componente e la dimensione della grana e preparano il tutto per il trattamento di invecchiamento: la sua funzione primaria è sviluppare una struttura avente effetto indurente a base di γ' o γ'' .

Vengono usate numerose sequenze per questo scopo: un semplice esempio è dato dall'esposizione a bassa temperatura (650-760°C) per 8-16 ore per indurre la precipitazione di γ' . Tipico è il caso della A-286, trattata per 16 ore a 720°C. Un'altra metodologia viene detta "a stadi" e consta di un appropriato ciclo di raffreddamento tra due stasi isoterme per produrre un'ottimale dimensione e distribuzione di γ'' per ottenere la massima durezza. Così viene trattata la 718, con riscaldamento per 8 ore a 720°C, raffreddamento a 55°C/ora fino a 620°C,

stasi 8 ore e raffreddamento in aria per ottenere la massima resistenza compatibilmente con una buona duttilità a rottura nell'intervallo 650-705°C [107]. Una funzione secondaria dell'invecchiamento è produrre un'opportuna condizione dei carburi a bordo grano, quindi un terzo tipo di trattamento è per casi nei quali la lega deve prestare servizio in condizioni severe, a temperature maggiori di 705°C. L'idea è ottenere $M_{23}C_6$ o MC a bordo grano, in forma globulare o a blocchi, che preverranno lo scorrimento del bordo stesso e la formazione di un film di carburo, che sarebbe causa di infragilimento. I carburi che, se presenti a bordo grano, danno il miglior effetto benefico sono $M_{23}C_6$ e MC; morfologie globulari create appositamente mediante trattamenti termici conferiscono un miglioramento nelle proprietà di rottura a creep attraverso l'impedimento di scorrimenti dei bordi grano; film o morfologie cellulari causano scarsa duttilità [108].

4.15 Considerazioni finali

In molte applicazioni delle superleghe a base Ni-Fe la sensibilità all'intaglio è di importanza critica; la resistenza agli effetti deleteri degli intagli deve essere ottenuta senza compromettere eccessivamente le altre proprietà meccaniche. Quindi molta importanza va attribuita all'appropriata scelta della lega ed alla sua lavorazione, in particolar modo per quanto riguarda la tenacità a rottura. Il compito è difficile, in quanto generalmente se aumenta la resistenza diminuisce la tenacità, mentre operazioni a sforzi elevati per sfruttare l'aumentata resistenza diminuiscono l'allungamento critico a rottura [109].

L'effetto della precipitazione di carburi a bordograno non ha ancora avuto un'attenta considerazione: la precipitazione dei carburi $M_{23}C_6$ occupa una posizione meno importante rispetto ai sistemi a base Nichel, e sembra che contribuiscano alle caratteristiche meccaniche del bordo grano anche MC, M_6C ed altre fasi.

A causa di considerazioni di peso (o di rapporto resistenza/densità), è in atto uno sviluppo delle leghe di Titanio all'altra estremità dello spettro di temperature [101].

Capitolo Quinto

GLI ODS

5.1 Introduzione

La crescente efficienza di conversione dell'energia nei processi, tipicamente in quelli chimici e le alte temperature, hanno condotto alla ricerca ed allo sviluppo di nuovi materiali sempre più performanti alle alte temperature, tra questi risultano molto promettenti le leghe ODS (Oxide Dispersion Strenghtened), costituite in prevalenza, da Fe-Cr-Al o Ni-Cr-Al e da particelle di ossido di Ittrio, distribuite uniformemente all'interno della struttura della lega [111].

Questo tipo di superleghe sono materiali metallici caratterizzati da elevatissima resistenza a temperature fino all'85% della temperatura assoluta di fusione; esse presentano una tipica microstruttura a grano grosso, solitamente allungato secondo una direzione prevalente e contengono particelle dell'ossido suddetto: fatti questi che garantiscono elevate proprietà meccaniche, come resistenza a creep, resistenza a fatica oligociclica, etc., a temperature superiori a 1200°C [112].

Altra caratteristica distintiva di questi materiali è la loro capacità di formare in superficie uno strato di ossido di Cromo e di Alluminio che li rende particolarmente resistenti ad ambienti ossidanti ad alte temperature. Particolare rilievo riveste, nell'ambito della sua produzione, il PM2000; esso è una lega a matrice di Ferro, con 5.5% Al e 0.6% di ossido di Ittrio, particolarmente adatta nelle applicazioni ad elevate temperature e pressioni.

Anche la superlega MA956 si comporta molto bene alle alte temperature ed ha composizione e proprietà simili al PM2000 [113].

5.2 Gli ODS

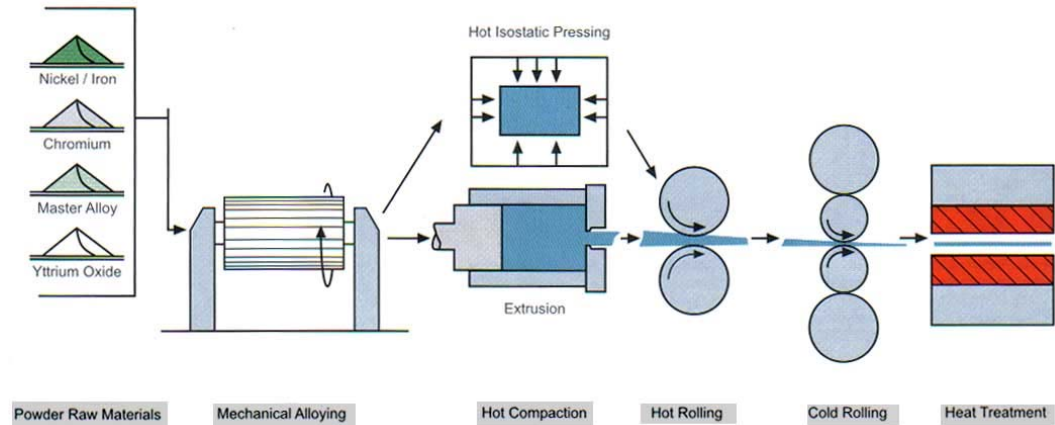
Le leghe ODS sono ottenute con la tecnica dell'alligazione meccanica, o mechanical alloying, mediante compattazione di miscele di polveri dei vari componenti, compreso l'ossido di Ittrio; questa tecnica permette di distribuire uniformemente le particelle di ossido nella microstruttura.

Le tecniche di compattazione più diffuse sono la hot isostatic pressing e la estrusione, le quali possono essere anche utilizzate in sinergia, permettendo così di realizzare un solido con una buona microstruttura a grano fine.

Mediante successivi trattamenti termici, quali ad esempio la ricottura, si può indurre poi la ricristallizzazione della microstruttura in grana grossolana e colonnare, oppure in grana fine ed allineata, equiassiale.

Ad ogni modo la ricristallizzazione avviene a temperature molto elevate, dell'ordine di $0.9T_m$, dove con T_m si vuole indicare la temperatura di fusione (melting), mentre per le usuali leghe metalliche tale temperatura è circa $0.6T_m$; i

metalli legati meccanicamente, sembrano presentare un contenuto di energia interna superiore a quello dei materiali convenzionali [114].



5.3 Effetto degli elementi in lega

Alluminio e Cromo

In un ambiente corrosivo, la stabilità a lungo termine delle leghe ODS dipende criticamente dalla formazione di scaglie d'ossido di Alluminio nelle leghe a base Fe (come PM 2000, 20% Cr, 5.5% Al, 0.5% Ti, 0.5% Y_2O_3) o d'ossido di Cromo nelle leghe a base Ni (come PM 1000, 20% Cr, 0.3% Al, 0.5% Ti, 0.6% Y_2O_3), altamente aderenti ed a crescita lenta [115]. Gli strati di Al_2O_3 e Cr_2O_3 le proteggono dall'ossidazione che, a temperature superiori ai 950°C, prevale sulla corrosione a caldo. La crescita delle scaglie avviene sia per diffusione di ossigeno verso l'interno che per diffusione di cationi verso l'esterno ed avviene quindi sia all'interfaccia scaglia-lega che alla superficie dello strato di ossido. Le velocità di crescita dipendono dal tempo secondo una legge parabolica o subparabolica e le costanti di velocità dipendono dalla temperatura secondo Arrhenius. Le leghe ODS sono caratterizzate da maggiore aderenza della scaglia, ossidazione più selettiva, dimensioni dei grani di ossido più piccole rispetto a quelle convenzionali [116].

Ittrio

L'aggiunta di ossido di Ittrio disperso determina un cambiamento nel meccanismo di crescita della scaglia poiché porta alla soppressione della diffusione dei cationi. Ne consegue che le scaglie di ossido crescono prevalentemente per diffusione di ossigeno verso l'interno, lungo i bordi di grano, quindi più lentamente rispetto alle leghe non-ODS. L'Ittrio segrega successivamente verso i bordi grano degli strati di ossido e diffonde verso l'esterno della loro superficie portando

all'impoverimento quasi completo di questo elemento all'interno della scaglia. A questo stadio del processo di ossidazione, il meccanismo di crescita della scaglia riprende ad essere qualitativamente simile a quello delle superleghe convenzionali della medesima composizione di base [117].

5.4 Preparazione degli ODS

Le superleghe ODS sono ottenibili solamente con la metallurgia delle polveri che consiste nella preparazione delle polveri, nella loro compattazione e in un processo di sinterizzazione.

L'attuale tecnica di produzione, detta alligazione meccanica delle polveri, si sviluppa a valle di una lunga serie di tentativi durati circa un secolo, a partire dal 1910, e caratterizzati tutti dall'elevato costo di realizzazione dei pezzi, fatto questo che ne rendeva praticamente improponibile la produzione su ampia scala e dunque l'effettivo utilizzo.

Essa consiste di tre passaggi chiave:

- 1. alligazione meccanica;**
- 2. estrusione a caldo;**
- 3. ricristallizzazione.**

Al fine di produrre tali leghe, le principali polveri da legare, inclusa una polvere molto fine di ossido di Ittrio, vengono mescolate allo stato solido e vanno a formare particelle omogenee di polvere tramite un processo di alligazione meccanica. La polvere così ottenuta viene poi consolidata fino al totale addensamento tramite estrusione a caldo (o pressatura isostatica a caldo, in recipienti sigillati ermeticamente, nei quali è prodotto il vuoto. A temperature idonee e sotto sollecitazioni adeguate, il materiale consolidato mostra proprietà di deformazione plastica a caldo molto spinta) ed è successivamente ricristallizzata in modo direzionale per arrivare a una tessitura cristallografica specifica che porta a strutture stabili ma anisotrope. Questi materiali vengono usati a temperature superiori ai 1100°C. La dispersione di ossido fornisce resistenza vincolando le dislocazioni (rafforzamento di Orowan) a temperature sopra le quali il rafforzamento tramite la fase γ' è inefficace. Queste leghe mostrano inoltre una resistenza molto elevata all'ambiente grazie alla formazione di un aderente strato di ossido [118].

5.4.1 Fasi dettagliate del processo

Le principali fasi del processo sono:

- preparazione della polvere;
- consolidamento della polvere;
- processo termomeccanico;
- ricristallizzazione.

Preparazione della polvere per le leghe ODS: rispetto agli altri processi di produzione delle polveri, quello utilizzato per le leghe ODS usa un approccio completamente diverso per ottenere particelle omogenee di polvere. L'alligazione meccanica è un processo allo stato solido (infatti non si ha fusione) nel quale le particelle degli elementi principali della lega, insieme con le particelle di ossido in proporzione predeterminata, vengono mescolate in un mulino a pale ad alta energia. Durante la macinazione, l'energia fornita dalle sfere viene dissipata sia come calore sia in collisioni che causano saldature tra le particelle, deformazione plastica e fratture. Il processo è portato avanti in un ambiente inerte, in modo che saldature e fratture avvengano tra superfici pulite e duri per un periodo di tempo piuttosto esteso (più di 24 ore), in modo che il numero di eventi sia sufficiente a ottenere particelle omogenee a scala fine. L'incorporazione di particelle inerti di ossido molto fini, di solito di Y_2O_3 o Al_2O_3 , fornisce la base per il rafforzamento da dispersione della polvere successivamente consolidata. Tale polvere, al contrario della polvere atomizzata, non è di natura sferica ma ha forma piuttosto lamellare.

Consolidamento delle polveri ODS: il tipico processo di consolidamento è l'estrusione a caldo. Questi materiali richiedono un processo termomeccanico direzionale per raggiungere appropriate strutture e proprietà. Le polveri non sono necessariamente trattate in ambiente inerte e possono essere compattate fino all'80% di densità. Ciò si può realizzare tramite pressatura uniassiale o pressatura isostatica a freddo (CIP). La natura non reattiva di queste polveri le rende adatte a questi processi. La massa compattata a freddo o la polvere sciolta viene poi raccolta in appositi container, scaldata fino ad elevate temperature, ed estrusa fino a completa densità (full density). Il prodotto che ne risulta ha una grana estremamente fine. La barra estrusa può essere usata nelle condizioni in cui viene a trovarsi dopo consolidamento e trattamento termico oppure può essere ulteriormente lavorata. In ogni caso, il passo finale del processo è la fase di ricristallizzazione (spesso direzionale) che porta a grani allungati molto stabili. La

dimensione dei grani e la direzionalità contribuiscono alla eccezionale stabilità alle alte temperature e alla resistenza di questi materiali.

Processo termomeccanico dei materiali ODS: dato che le leghe ODS, dopo consolidamento, hanno grana fine, il processo termomeccanico ad esse applicato segue la procedura standard usata per le superleghe convenzionali. Lo scopo principale del processo, che si realizza a temperature tra 815-1100°C, è quello di fornire deformazione critica a caldo per la successiva ricristallizzazione. Il processo di deformazione è generalmente realizzato mediante lavorazione con utensili a caldo per ridurre la cricatura (cracking), minimizzare la necessità di materiale e fornire il controllo della deformazione.

Ricristallizzazione delle superleghe ODS: successivamente questi materiali sono ricristallizzati ad alte temperature per raggiungere l'appropriata crescita del grano e spesso, in presenza di un gradiente termico, per aumentare la desiderata direzionalità. È infatti necessario trasformare la microstruttura a grana fine in una a grana grossa ed allungata per rendere il materiale adatto all'uso ad alte temperature. Sottoponendo il materiale ad un processo di ricottura a una temperatura pari circa allo 0.9 della temperatura di fusione T_m , alcuni grani cominciano a crescere rapidamente consumando quelli di dimensioni minori che li circondano. I grani si ingrossano fino a quando vengono a contatto tra loro e la crescita si blocca completamente quando tutti i grani fini sono stati consumati. Questo processo viene chiamato ricristallizzazione secondaria o crescita anormale dei grani. Le superleghe ODS devono raggiungere una temperatura specifica, detta temperatura di ricristallizzazione secondaria $TsRx$, affinché la crescita abbia inizio. Una volta superata $TsRx$, il processo viene portato a termine in pochi secondi [119].

5.4.2 Grain Aspect Ratio

Successive lavorazioni meccaniche, che consistono in lavorazioni a caldo e in alcuni casi anche laminazione, consentono di ottenere una struttura a grana fine, in modo da preparare la lega per la successiva ricristallizzazione; quest'ultima è realizzata a temperature tra i 1000°C e la temperatura di solidificazione della lega e si può ottenere o isotermicamente o per zone annealing (vale a dire temperature omogenee in zone ben definite).

Conseguenza della zone annealing è un valore maggiore di aspect ratio del grano, rapporto tra lunghezza e spessore del grano stesso, noto anche come GAR:

$$\text{GAR} = \frac{\text{Lunghezza del grano}}{\text{Spessore del grano}}$$

Per avere valori ottimali delle proprietà meccaniche di una lega alle alte temperature, il GAR dovrebbe essere dell'ordine di 10:1; la zone annealing permette di ottenere un valore estremamente grande del GAR con diametri dei grani di circa 10mm e lunghezze anche oltre i 200 mm limitate, queste ultime, unicamente dalla lunghezza effettiva del pezzo [120].

5.4.3. Lo scorrimento dei bordi di grano, il rafforzamento

Lo scorrimento dei bordi di grano gioca un ruolo importante nello snervamento e nel creep alle alte temperature. Quando la maggior parte di essi sono paralleli all'asse di sforzo si ha in media un basso sforzo di taglio sui bordi e ciò minimizza la quantità complessiva di scorrimento. Questo significa che in presenza di una struttura altamente allungata l'effetto del GAR sovrasta quello delle dimensioni dei grani: ciò dovrebbe divenire evidente a temperature superiori allo $0.5T_m$, dove il contributo dello scorrimento del bordo di grano sulla deformazione totale diventa significativo. A circa 1100°C lo scorrimento sembra giocare un ruolo dominante.

Per alcune leghe ODS la ricristallizzazione, anziché essere isoterma, viene realizzata sotto l'influenza di un alto gradiente di temperatura che causa la formazione di grani lunghi con un alto GAR, il quale impartisce un ulteriore rafforzamento al materiale. Questo processo è chiamato ricristallizzazione direzionale o ricottura localizzata [121].

Rafforzamento per dispersione. I meccanismi di rafforzamento per dispersione sono due:

1. *Rafforzamento diretto.* Ottenuto da particelle che agiscono da barriere al moto delle dislocazioni durante la deformazione. Qui il rafforzamento può essere descritto dai vari meccanismi per mezzo dei quali le dislocazioni superano le particelle.
2. *Rafforzamento indiretto.* Derivante dal fatto che le particelle di seconda fase influenzano la microstruttura quando sono fabbricate con processi termomeccanici e la microstruttura influenza a sua volta le proprietà meccaniche. Qui l'influenza delle particelle sulle dimensioni e la forma dei grani è di fondamentale importanza. In realtà i due tipi di rafforzamento

avvengono simultaneamente nelle leghe di Nichel rafforzate per dispersione anche se i rispettivi contributi non sono direttamente addizionabili.

Rafforzamento diretto da particelle di seconda fase

I meccanismi con cui le dislocazioni aggirano le particelle sono:

- il piegamento di Orowan tra le particelle (*“Orowan bowing”*);
- lo scorrimento trasversale attorno alle particelle (*“cross slip”*);
- la deformazione a taglio delle particelle (*“particle shearing”*);
- il *“climb”* sopra le particelle.

“Orowan bowing”: una dislocazione si piega tra una coppia di particelle che intersecano il suo piano di scorrimento, raggiunge un raggio di curvatura al minimo uguale alle metà della distanza di separazione delle particelle e finalmente supera le particelle lasciando un anello (*“loop”*) di dislocazioni attorno a ciascuna.

“Cross slip” attorno alle particelle: in alcuni casi, quando le dislocazioni si piegano tra le particelle, possono superarle scorrendo trasversalmente ad esse. La dislocazione si piega in modo che una sua sezione sia parallela al vettore di Burger ed al piano di scorrimento trasversale e, se lo sforzo locale è sufficiente, scivola in un piano di scorrimento trasversale e si muove fino a saltare la particella lasciando *“loop”* prismatici residui associati ad essa. Anche se questo fenomeno avviene, esso probabilmente non permette il bypass a sforzi significativamente inferiori a quelli di Orowan. Ashby concluse pertanto che lo sforzo del flusso iniziale dei cristalli rafforzati per dispersione fosse probabilmente controllato dal piegamento di Orowan più che dal cross slip.

Bypass di dislocazioni per “particle shearing”: se una dislocazione si piega attorno ad una particella, specialmente se tenera, è possibile che la particella venga troncata. Il taglio è stato osservato nel caso di particelle di Cobalto in una matrice di Rame.

“Climb” di dislocazioni sopra le particelle: ad elevate temperature, soprattutto sopra $0.5T_m$, il climb di dislocazioni può essere un meccanismo di bypass efficace, particolarmente adatto al creep. Sostanzialmente, le dislocazioni si piegano attorno alle particelle e il segmento adiacente alla particella la salta e la supera [122].

Rafforzamento indiretto dovuto a particelle di seconda fase

Nelle leghe commerciali a base di Nichel, rafforzate per dispersione, la microstruttura influenza la resistenza sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura. Il ruolo delle particelle di seconda fase è indiretto poiché le particelle

influenzano la microstruttura totale che a sua volta influenza la grandezza del rafforzamento ed ha un effetto diverso nei modi operativi di deformazione.

“*Grain Aspect Ratio*”: la resistenza a snervamento alle alte temperature è legata alla forma dei grani. Lo scorrimento dei bordi di grano gioca un ruolo importante nello snervamento e nel creep alle alte temperature. Quando la maggior parte di essi sono paralleli all’asse di sforzo si ha in media un basso sforzo di taglio sui bordi e ciò minimizza la quantità complessiva di scorrimento. Questo significa che in presenza di una struttura altamente allungata l’effetto del GAR sovrasta quello delle dimensioni dei grani: ciò dovrebbe divenire evidente a temperature superiori allo $0.5T_m$, dove il contributo dello scorrimento del bordo di grano sulla deformazione totale diventa significativo. A circa 1100°C lo scorrimento sembra giocare un ruolo dominante.

Struttura altamente allungata: le leghe ODS a base di Nichel con grani allungati, come MA760 che consiste in una matrice gamma con piccoli ossidi Y_2O_3 dispersi, presentano resistenza a creep nella direzione dei grani longitudinali più elevata rispetto a leghe con struttura a grani equiassiali ($\text{GAR}=1$) perché meno segmenti di bordo grano sono perpendicolari all’asse di applicazione dello sforzo. La morfologia dei grani influenza quindi le proprietà a creep di queste leghe. In particolare, i tempi di rottura di provini testati perpendicolarmente all’asse dei grani allungati sono significativamente inferiori a quelli ottenuti quando lo stesso materiale viene caricato parallelamente ad essi. Inoltre i tempi di rottura crescono all’aumentare del GAR. Entrambi questi risultati possono essere razionalizzati: al decrescere del numero di segmenti trasversali di bordo di grano, la vita a rottura aumenta e viceversa [123].

5.5 Tipologie di ODS

Si possono distinguere due gruppi di leghe ODS:

- le leghe austenitiche, sono leghe Ni-Cr, a matrice di Nichel come per esempio la INCONEL MA 6000, la PM 3000, le quali vengono indurite mediante dispersione di particelle di ossido e precipitazione in fase gamma e che sono state sviluppate come materiali per pale di turbine a gas di tipo avanzato, oltre che per una notevole varietà di altri componenti industriali per le alte temperature. I vantaggi principali di questa tipologia sono la notevole resistenza alla fatica termica e alla corrosione, oltre alla eccellente resistenza a creep sul lungo periodo. La composizione chimica inoltre ne garantisce un elevato punto di fusione; tutte queste caratteristiche ne consentono l’utilizzo industriale per la realizzazione di parti di fornaci, tubi radianti, etc. Di questa tipologia fa parte

anche la INCOLOY MA758, molto simile alla MA754 ma con più elevato contenuto in Cromo, con lo scopo di aumentarne la resistenza alla corrosione ad alta temperatura.

- le leghe ferritiche, sono leghe Fe-Cr-Al, a matrice di Fe, come ad es. INCOLOY MA 956, PM 2000, ODM 751, che vengono indurite mediante dispersione di ossido e che sono utilizzabili per vani di turbine a gas, sensori e elementi riscaldanti utilizzati alle alte temperature, elementi di motori Diesel e componenti di sistemi avanzati per la conversione dell'energia [124].

5.6 Proprietà di resistenza meccanica e resistenza alla corrosione

Per quanto riguarda le ben evidenti proprietà di resistenza meccanica e resistenza alla corrosione delle leghe ODS di tipo ferritico al di sopra dei 1000°C, queste sono dovute:

- ✦ alla struttura a grana grossolana, caratterizzata da una struttura favorevole e da una bassa densità alle estremità trasversali dei grani
- ✦ alla buona omogeneità di distribuzione della dispersione di particelle di Ittrio
- ✦ e allo strato protettivo di ossido di Alluminio che aderisce alla superficie [125].

5.7 Conclusioni

Dopo aver analizzato nei vari ambienti e per le varie temperature di esercizio le tipologie di acciai inossidabili, le superleghe a base Nichel e le leghe rafforzate con il metodo della dispersione di ossidi (ODS), si intuisce come sia essenziale individuare le caratteristiche dell'ambiente in cui si opera, la velocità di ossidazione alle alte temperature e il meccanismo di corrosione che si innesca. Una volta determinate queste caratteristiche, occorrerà effettuare una severa indagine strutturale, quindi una analisi economica che punti a stabilire il giusto compromesso tra efficacia ed economicità dell'investimento. Esistono tecniche di coating che migliorano in modo efficace le proprietà locali della lega, resolvendo sicuramente in taluni casi la “questione economica”.

Alcune tipologie innovative saranno trattate nel prossimo capitolo.

Capitolo Sesto

PROCESSI DI DEPOSIZIONE DI RIVESTIMENTI TERMICI

6.1 Introduzione

In questo capitolo saranno descritti ed analizzati alcuni tra i principali procedimenti utilizzati industrialmente per depositare rivestimenti termici isolanti e antiusura. La diffusione di questi impianti è elevata, grazie soprattutto alle ottime qualità dei riporti ottenibili ed ai bassi costi d'acquisto e manutenzione.

I riporti sono ottenuti con tecniche per mezzo delle quali un filo, o una polvere, vengono fusi o semi fusi e le particelle prodotte vengono proiettate da un flusso di aria compressa o di gas su una superficie opportunamente trattata.

L'energia termica necessaria per fondere il materiale da spruzzare può essere prodotta mediante combustione di un gas, ed allora si parlerà di Flame spray, mediante arco elettrico, Electric-arc spray, oppure mediante scarica elettrica in un gas ionizzato, Plasma spray. Il processo di Thermal Spray è associato al nome dell'ingegnere svizzero Max Ulrich Schoop che mise a punto la tecnica di metallizzazione con la fiamma (primo esempio di Flame spray) sviluppando un più vecchio processo di polverizzazione dei metalli, datato 1882, con cui si otteneva polvere di piombo colpendo la colata di metallo fuso con getto di gas. Schoop concepì l'idea di porre il pezzo da rivestire sulla traiettoria del metallo atomizzato; questa tecnica fu brevettata nel 1902 ma non ebbe mai applicazione industriale.

Nel 1910 Schoop sviluppò una camera di combustione di forma anulare, munita di un ugello dal quale usciva un flusso di gas combusto capace di trasportare il metallo fuso contenuto in un apposito serbatoio, sul pezzo da rivestire.

Nel 1914 Morf brevettò la prima pistola che permetteva di fondere con continuità il materiale: l'utilizzo di una fiamma ossiacetilenica, di scarso apporto termico, permetteva la deposizione del solo zinco.

Nuovamente a Schoop si deve l'introduzione dell'arco elettrico, come sorgente termica, per fondere il metallo da depositare.

L'impiego dell'electrical arc spray è limitato dalle temperature massime raggiungibili; per cui si possono depositare solamente metalli con un punto di fusione al di sotto dei 2700°C.

I tentativi di estendere il range di temperatura della sorgente di calore portarono allo sviluppo della tecnologia plasma spray, la cui applicazione si deve a Lotz & Gerdien che, nel 1922, svilupparono la prima torcia raffreddata ad acqua, ed a Reinecke, che nel 1939 realizzò il primo deposito metallico utilizzando una torcia per plasma stabilizzato a gas.

Altre date fondamentali per lo sviluppo del plasma spray sono state: il 1961, anno in cui Stetson & Hauk hanno cominciato gli studi sulla deposizione in atmosfera controllata, e i primi anni '70, in cui Muhelberger introdusse il processo di

deposizione in ambiente a bassa pressione. Dei processi basati su tecnologia al Plasma si parlerà più in dettaglio. [131]

6.2 Flame spray (Spray a fiamma)

Sotto il termine Flame Spray sono comprese tutte quelle tecniche di deposizione, anche se molto differenti fra loro, in cui il calore necessario alla fusione del materiale d'apporto è fornito da una reazione chimica di combustione. In questo processo il filo metallico (Wire flame spray) o la polvere (Powder flame spray), alimentati per gravità o meccanicamente, vengono fusi mediante una fiamma prodotta da un combustibile gassoso, normalmente acetilene, propano o idrogeno e da ossigeno e proiettati sulla superficie da rivestire.

Esistono due limitazioni all'applicazione di questa tecnica, nella sua formulazione classica: in primo luogo, la temperatura di fiamma è insufficiente a fondere la maggior parte dei metalli refrattari e molti ceramici; inoltre il substrato si riscalda molto e questo può creare forti deformazioni e/o tensioni. Non è inoltre possibile rivestire materiali a basso punto di fusione. Questi problemi sono stati superati con i processi ad alta velocità di più recente evoluzione, come il processo HVOF o quello Detonation Gun. [131]

6.2.1 Wire flame spray (Spray a filo di fiamma)

Questo procedimento consiste nel proiettare particelle metalliche ottenute dalla polverizzazione di un materiale d'apporto in forma di filo. In *Fig. 1*, sono visibili i componenti principali dell'impianto, ovvero: pistola, flussometri e regolatori di gas e aria, equipaggiamento dell'ossigeno e del gas comburente.

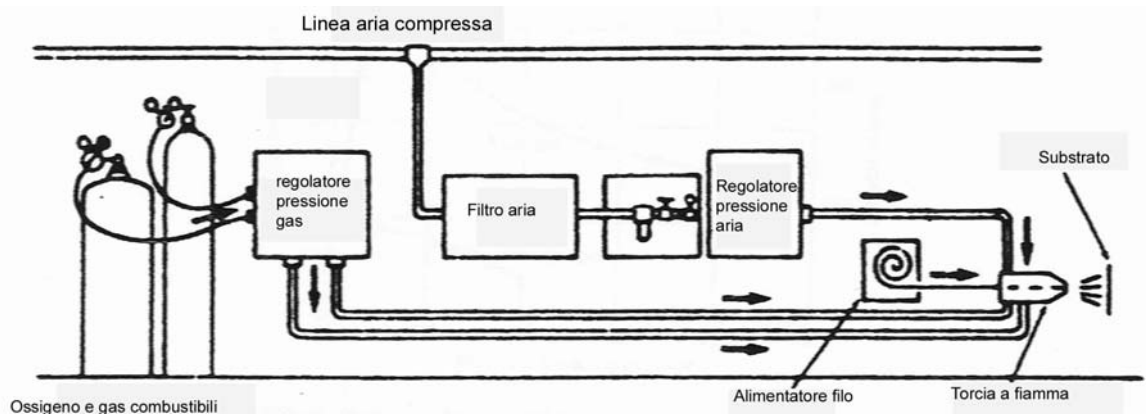


Figura 1

Le guide alimentano il filo, attraverso la pistola, sino all'ugello, dove la miscela di ossigeno e gas comburente lo fonde. Il controllo della velocità di alimentazione ha un'importanza fondamentale per definire le qualità del deposito.

Un getto di gas, o aria compressa, se non ci sono problemi di ossidazione, circonda la fiamma, atomizza il materiale fuso, e lo proietta ad alta velocità (240 m/s ca.) sul pezzo. In Fig.2 è data una rappresentazione schematica di una pistola per Wire flame spray.

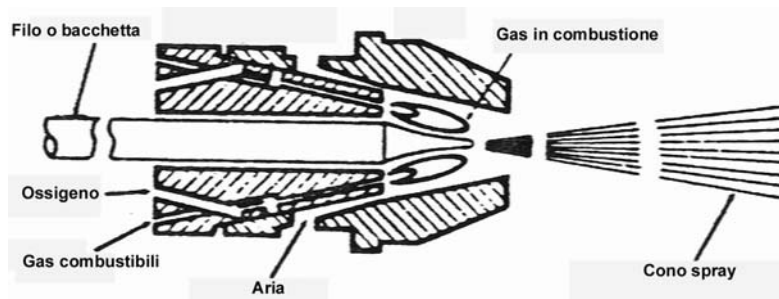


Figura 2

Con la stessa tecnica, ma utilizzando bacchette (rod), si realizzano dei rivestimenti di materiale ceramico refrattario tipo allumina, zirconia, ossido di Cromo. In Fig.3 sono poste a confronto le velocità delle particelle, in funzione della distanza dall'ugello, che si ottengono nei due casi.

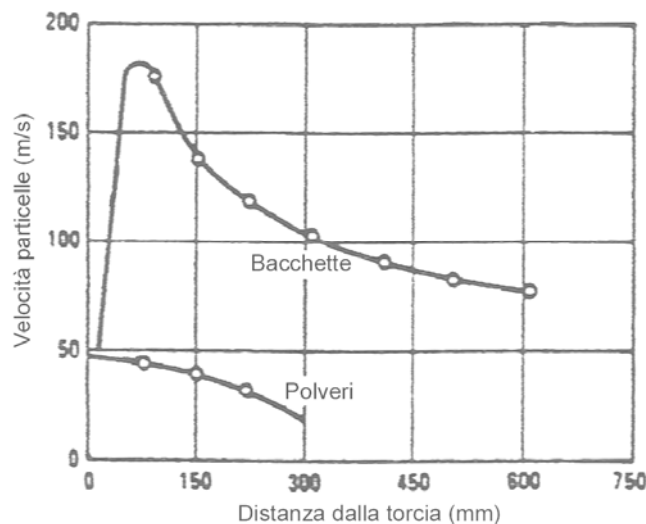


Figura 3

Il Wire Flame Spray è un processo economico, indicato per il ripristino di superfici metalliche usurate ed il recupero di scarti di lavorazione. Gli spessori di riporto che si ottengono vanno da pochi centesimi a qualche millimetro; ma il materiale da depositare deve poter essere ridotto in filo e deve avere un punto di fusione inferiore ai 2800°C. [131]

6.2.2 Powder flame spray (Spray a polveri fuse)

Questa tecnologia utilizza polveri che, alimentate per pressione o gravità sino alla pistola, vengono fuse mediante una reazione di combustione.

Questo processo ha subito negli ultimi dieci anni una notevole evoluzione, grazie allo sviluppo di nuove tecnologie che hanno permesso di estendere il campo di applicazione ai materiali ceramici, un tempo appannaggio del solo Plasma Spray, in virtù delle altissime temperature che si possono realizzare.

Si possono distinguere tre differenti metodologie appartenenti alla classe del Powder Flame Spray:

- Conventional Powder Flame Spray
- Detonation Gun (D - Gun)
- High Velocity Oxy-fuel Flame (H.V.O.F.).

Conventional Powder Flame Spray

Con questa tecnica la polvere viene posta in sospensione nella miscela gassosa ossigeno-combustibile, portata a fusione dal calore che si sviluppa durante la reazione di combustione e proiettata sulla superficie da rivestire.

Un impianto, ad alimentazione per gravità, si compone di :

- un'unità di controllo del gas, con annessi regolatori, che provveda al rifornimento di ossigeno e acetilene;
- un contatore che misuri, accuratamente, la portata dei gas aspirati;
- una pistola ed un serbatoio che contenga la polvere.

La polvere scivola attraverso una valvola di regolazione posta sul fondo del contenitore, nel getto di ossigeno, viene trasportata sino all'ugello della pistola, dove si ha la reazione esotermica tra ossigeno ed acetilene, e quindi viene plasticizzato e proiettato sulla superficie da rivestire.

La portata di polvere è controllata dall'apertura della valvola di regolazione e dalla portata di gas. Per mantenere uniforme il flusso di polvere, questi impianti sono usualmente dotati di un vibratore collegato al serbatoio.

Il principio operativo di questa tecnica è illustrato in *Fig. 4*

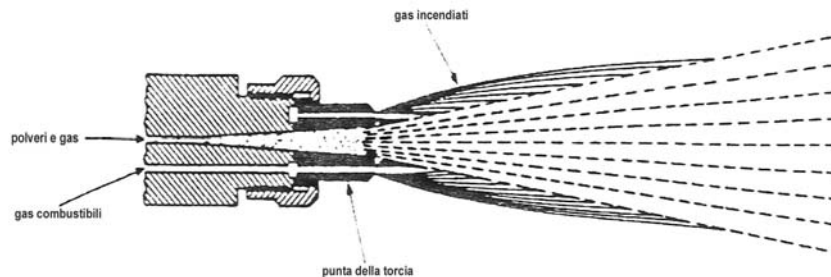


Figura 4

Le particelle lasciano la torcia, con velocità medie di $240\div360$ m/s, e in generale non subiscono ulteriori atomizzazioni nel processo, ne segue che le polveri devono essere molto fini ($140\div325$ mesh corrispondenti a dimensioni comprese tra i 44 e i $105\ \mu\text{m}$) e il più uniformi possibili. La loro forma non è invece molto importante perché, durante il volo, assumono una forma sferica, dovuta l'attrito con l'aria.

Con il processo convenzionale di Powder Flame Spray si realizzano riporti caratterizzati da bassi valori di adesione, da relativamente alta porosità ed elevato surriscaldamento del substrato. Nonostante ciò, il metodo è molto utilizzato per realizzare riporti su pezzi usurati o fuori tolleranza, in virtù dei bassi investimenti necessari per l'acquisto dell'impianto, dei costi di mantenimento relativamente bassi e delle alte velocità di deposizione ed efficienza.

High Velocity Oxygen Fuel

Per ovviare ai limiti qualitativi dei riporti effettuati mediante Conventional flame spray, si sono sviluppate nuove tecnologie basate sull'alta velocità e sull'uso di apporti termici elevati.

I primi progetti di impianti HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) e *Detonation Gun* sono stati messi a punto dagli scienziati della Union Carbide. In tutti questi processi, le polveri, che costituiscono il materiale di rivestimento, vengono fuse ed accelerate tramite il flusso di gas ad alta temperatura e pressione, generato dal processo di combustione. Tale flusso è fatto impattare contro la superficie da rivestire. Le goccioline di materiale fuso o plasticizzato, dotate di notevole energia cinetica, colpiscono il materiale base formando sottili strati sovrapposti che solidificano velocemente sulla superficie, formando il rivestimento.

Un'importante qualità, che caratterizza questo tipo di tecnologie, è la possibilità di applicare al substrato un deposito fatto di materiale avente alto punto di fusione, senza che si verifichi un significativo aumento della temperatura del substrato stesso. Come conseguenza, tali rivestimenti protettivi possono essere depositati anche su componenti meccanici che debbano lavorare in ambienti ad alta temperatura, minimizzando il pericolo di rotture dovuto a variazioni delle loro proprietà meccaniche di base.

Pezzi così rivestiti sono usati in ogni tipo di applicazione industriale: dalla costruzione di navette spaziali a quella di sottomarini, da frese per impieghi minerari ad inserti per protesi bio-meccaniche, da motori di turbine a gas a motori diesel.

Con la tecnica di spruzzatura HVOF si sono raggiunti risultati molto soddisfacenti. Essa, infatti, è in grado di unire a costi di gestione e manutenzione dell'impianto molto contenuti, una notevole affidabilità della macchina e riporti di alta qualità, tali da permetterne un uso massiccio nell'industria dei rivestimenti superficiali.

Vantaggio non trascurabile di questa tecnica sono le dimensioni contenute della torcia, che ne permettono anche un uso manuale, rendendo possibile così la deposizione di riporti su superfici con geometrie complesse, o in luoghi difficilmente accessibili.

Il principio su cui è basato il processo HVOF consiste nel ricavare il calore, necessario alla fusione o alla plasticizzazione delle polveri costituenti il rivestimento, dalla combustione continua tra ossigeno ed un altro comburente, di solito propano, propilene o altri idrocarburi. Negli ultimi modelli si usano anche combustibili allo stato liquido, come il kerosene, che permettono sensibili diminuzioni di costo nel processo.

Come è possibile osservare in *Fig. 5*, il comburente e l'ossigeno sono inviati alla camera di combustione tramite due tubazioni collegate nella parte posteriore dalla torcia.

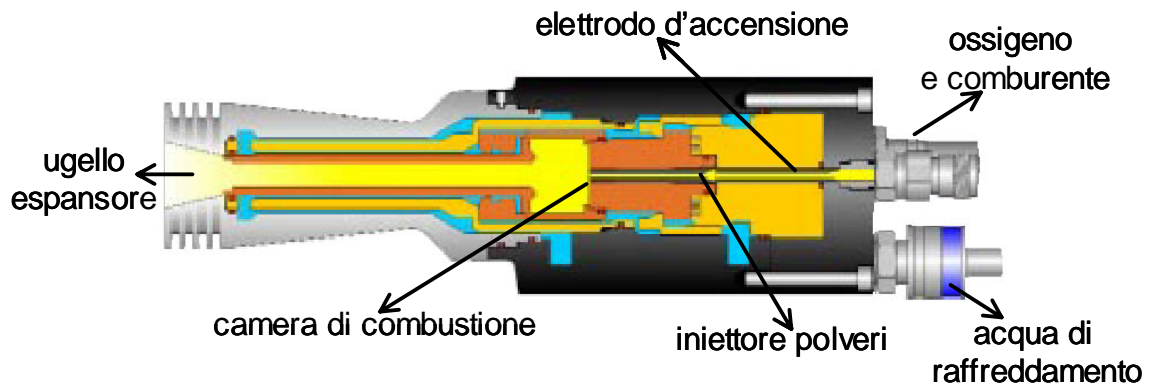


Figura 5

Un apposito iniettore atomizza il comburente, in modo da permettere una combustione migliore e più costante. Quindi, un sistema d'accensione, costituito da un elettrodo prominente in camera di combustione, inizia il processo, che, grazie al calore ed alla pressione che si sviluppano nella camera, diventerà auto-sostenuto. La particolare geometria della camera di combustione accelera i gas lungo la canna cilindrica della torcia, da dove, attraverso l'ugello espansore, escono in aria.

L'iniettore della polvere è collocato centralmente, nella camera di combustione, in modo che il flusso di gas-vettore in pressione che trasporta le polveri, solitamente argon, sbocchi in una zona ad elevata temperatura, ma distante dalle pareti, al fine di evitare la formazione di depositi. La polvere fonde o plasticizza e viene accelerata dai gas verso il pezzo da rivestire.

La torcia è raffreddata grazie a dell'acqua che viene fatta circolare in apposite camere ricavate intorno alle zone a temperatura maggiore.

Come appare evidente dalla Fig. 6, la tecnologia HVOF fornisce alle particelle una elevata energia cinetica, ma un apporto termico piuttosto basso. Questo rende il processo indicato per quei materiali che, se eccessivamente riscaldati, danno riporti di qualità scadente.

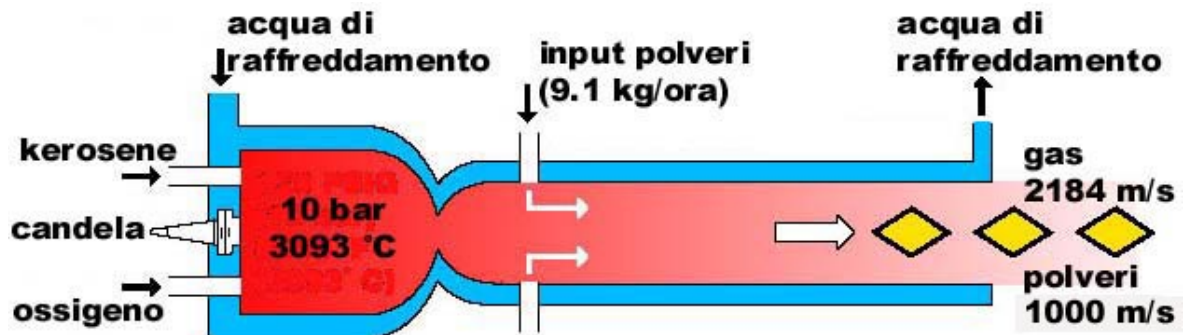


Figura 6

Con questa tecnica si ottengono, all'uscita dalla torcia, velocità dell'ordine dei 1000 m/s; ma come mostrato in *Fig. 7*, queste velocità decrescono abbastanza rapidamente e si attestano su valori di circa 600 m/s, a distanze ottimali per il processo di spruzzatura. La temperatura raggiunta dalle particelle dipende, ovviamente, dalle caratteristiche del gas utilizzato e dal modello di pistola, ma sono generalmente dell'ordine dei 1800÷2000°C.

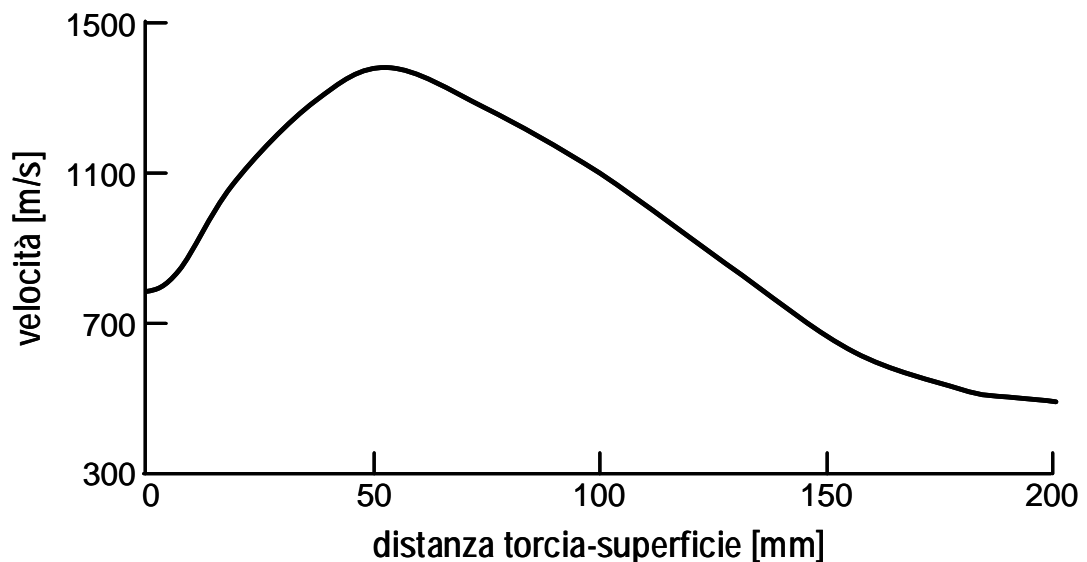


Figura 7

Si possono spruzzare tutte quelle polveri che non hanno problemi di decomposizione alla temperatura di combustione dei gas usati.

I rivestimenti così ottenuti, sono caratterizzati da spessori molto elevati, se confrontati con le altre tecniche. Questa caratteristica identifica l'HVOF come

processo per applicazioni di ripristino dei pezzi usurati. L'elevata energia posseduta dalle particelle all'impatto fa sì che l'adesione e la coesione del rivestimento aumenti e che diminuisca la porosità. Inoltre l'apporto termico non molto elevato limita il riscaldamento del substrato riducendo i fenomeni di stress residuo legati ai differenti coefficienti di dilatazione termica tra substrato e riporto, che possono degradare le caratteristiche del riporto.

Queste qualità dei processi ad alta velocità, come è già stato osservato, li rendono particolarmente adatti alla produzione di depositi dalle notevoli caratteristiche di resistenza ad usura, erosione e corrosione, in un'ampia varietà di campi d'applicazione, inclusi quello aerospaziale, automobilistico, tessile e per la realizzazione di rivestimenti per turbine a gas.

I rivestimenti più frequentemente usati sono probabilmente quelli appartenenti alla famiglia dei carburi di tungsteno e cobalto, ma possono essere depositati tramite la tecnica HVOF anche la maggior parte di metalli puri e di leghe metalliche, così come molti materiali ceramici, con punto di fusione sufficientemente basso.

Le proprietà dei rivestimenti HVOF sono fortemente dipendenti da alcuni parametri:

- ✦ La composizione e la morfologia della superficie dove si deposita il rivestimento. Questo obbliga a preparazioni superficiali accurate e ad un controllo dell'ambiente in cui avviene il processo.
- ✦ La distribuzione spaziale delle polveri nel getto che le trasporta, nonché la costanza e stabilità del processo di combustione. Questi parametri sono difficilmente controllabili; per fortuna la qualità dei riporti non risente in maniera significativa dei valori di queste grandezze, ma è fortemente influenzata dalla sensibilità ed esperienza dell'operatore.
- ✦ Il movimento relativo tra la torcia e la parte da rivestire, l'angolo di impatto della polvere sul substrato e la temperatura della parte stessa, causano differenze, a volte significative, delle caratteristiche del riporto in zone differenti del pezzo [126].

Inoltre, dal momento che le particelle di polvere sono state scaldate ed accelerate da un flusso di gas in combustione, l'atmosfera circostante può essere ossidata o carburizzata, dando luogo a fenomeni analoghi nel rivestimento o nelle polveri ancora in proiezione. Il grado con cui queste reazioni gas-polvere possono avvenire dipende, naturalmente, dallo specifico dispositivo, dai suoi parametri di funzionamento e dal materiale che deve essere depositato. È perciò necessario un

attento studio che identifichi le migliori combinazioni pistola-combustibile-polvere, al fine di realizzare riporti esenti da trasformazioni chimiche.

Detonation Gun [127]

La tecnica D-Gun (Detonation Gun) si distingue nettamente dagli altri processi di thermal spray poiché utilizza una detonazione controllata per realizzare onde di shock che fondano e proiettano il materiale polverizzato sul pezzo da rivestire.

Come si può osservare dalla Fig. 8, l'attrezzatura è molto complessa

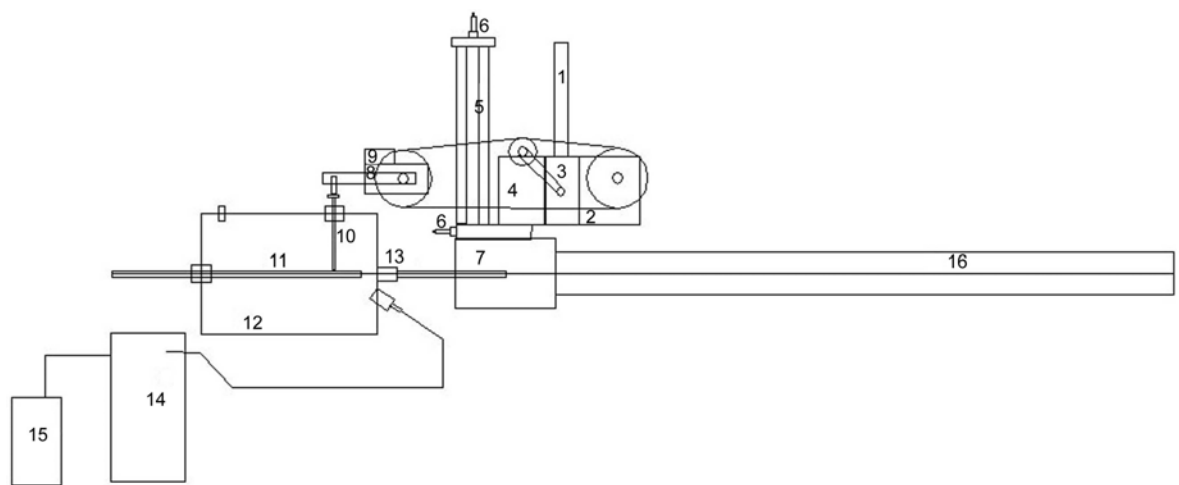


Figura 8

le parti principali della macchina sono:

- 1 innesti per l'adduzione dei gas
- 2 scatola di distribuzione
- 3 camera delle valvole
- 4 camera di miscelazione
- 5 long loop
- 6 candela di accensione
- 7 camera di combustione
- 8 distribuzione del pulser
- 9 centralina d'accensione
- 10 devio-iniettore
- 11 iniettore delle polveri
- 12 pulser
- 13 iniettore polveri
- 14 serbatoio recupero polvere
- 15 serbatoio recupero polvere
- 16 canna

Si possono impiegare vari tipi di miscele di gas, a seconda del tipo di rivestimento che si vuole realizzare. Normalmente si utilizza una miscela di ossigeno, acetilene e Azoto; la percentuale di azoto è una variabile su cui si può agire al fine di controllare la qualità di detonazione, ed ottenere le caratteristiche migliori per ogni tipo di polvere usata. Nel Super Detonation Gun si usa propilene al posto dell'acetilene, viste le sue migliori proprietà comburenti.

I gas entrano in camera di miscelazione attraverso valvole a fungo. Le percentuali che compongono la miscela sono determinate dal diagramma di distribuzione dell'asse a camme che regola il movimento delle valvole. Su ogni linea di portata del gas è installato un regolatore di pressione pre-tarato. La miscela formata si prosegue verso la camera di combustione attraverso il "long loop", un tubo a forma di U rovesciata, racchiuso in un altro contenitore di forma analoga nel quale scorre acqua di raffreddamento. Alla sommità di questo è posta, di solito, una candela che innesca la combustione. Una iniezione di azoto in camera di miscelazione, successiva a quella degli altri gas, aiuta il fronte di fiamma a propagarsi verso la camera di combustione, e lo arresta in direzione opposta. Una volta conclusa la combustione, la carica di Azoto ripulisce dai residui, eventualmente presenti, la camera di combustione e la canna.

La funzione principale del long loop è quella di rendere la combustione graduale e continua e di completare la miscelazione dei gas.

La candela d'innesco può essere posta o alla sommità del tubo ascendente del long loop o all'inizio della camera di combustione.

Con alcuni tipi di miscele, usate nel Super Detonation Gun, è obbligatorio posizionare la candela alla sommità del long loop, altrimenti, la violenza dell'esplosione, causerebbe il veloce deterioramento della macchina, con seri problemi di sicurezza.

La temperatura e la pressione dei gas presenti nel tubo discendente del long loop, si innalzano velocemente a causa dell'avanzare del fronte di fiamma. Quest'ultimo, sfociando in camera di combustione, incendia la miscela ivi presente, con una velocità talmente elevata da far avvicinare la combustione ad una vera e propria detonazione.

Le polveri sono trasportate, in continuo, da una corrente di argon, all'interno di un contenitore in pressione denominato "pulser". Le funzioni di questo elemento sono molteplici: la pressione interna impedisce un ritorno delle polveri dalla camera di combustione, inoltre gestisce il tempo e la durata dell'iniezione delle polveri in camera di combustione.

Un meccanismo di distribuzione, fasato con l'albero a camme e la centralina d'accensione tramite una catena cinematica, provvede ad alzare ed abbassare il tubo iniettore, direzionando alternativamente il getto delle polveri verso un altro

tubo d'iniezione o verso una canalizzazione che termina in un contenitore di recupero. Da questo ultimo elemento parte un condotto che serve per recuperare la parte più volatile delle polveri, che viene immagazzinata in un secondo contenitore. Al termine del processo di rivestimento, questa parte di polvere viene eliminata, mentre l'altra viene recuperata e reinserita nel dosatore.

Il tubo iniettore termina al centro della camera di combustione, facilitando la fusione e il trascinamento verso la canna delle polveri. L'iniettore è avvolto in un altro tubo, in modo da formare un'intercapedine chiusa ad una estremità, in cui scorrere acqua di raffreddamento.

L'ultimo elemento dell'impianto è la canna di uscita. Questa è formata da tre tubi concentrici. Nel più interno, in Rame per il D-Gun e in acciaio per il Super D-Gun, scorrono i gas caldi e le polveri; sulla sua parete esterna viene saldata una serpentina, per forzare l'acqua di raffreddamento, che scorre dalla camera di combustione verso la bocca di uscita, in un moto vorticoso che effettua una maggior asportazione di calore. Il secondo tubo serve da separatore, per formare un'altra intercapedine di raffreddamento col tubo esterno, dove l'acqua ritorna verso la camera di combustione. La geometria del tubo più interno è variabile e permette di adeguare le caratteristiche della macchina al tipo di polvere da spruzzare.

Un sistema di raffreddamento provvede ad asportare calore da tutte le zone coinvolte nel processo di combustione. Sebbene la temperatura della miscela di combustione sia di circa 3200°C, il particolare da rivestire può essere tenuto abbondantemente sotto i 130°C, mediante getti di anidride carbonica opportunamente orientati. In *Fig. 9* si può notare la classica vampa all'uscita della canna e i due getti di CO₂ per il raffreddamento del pezzo.

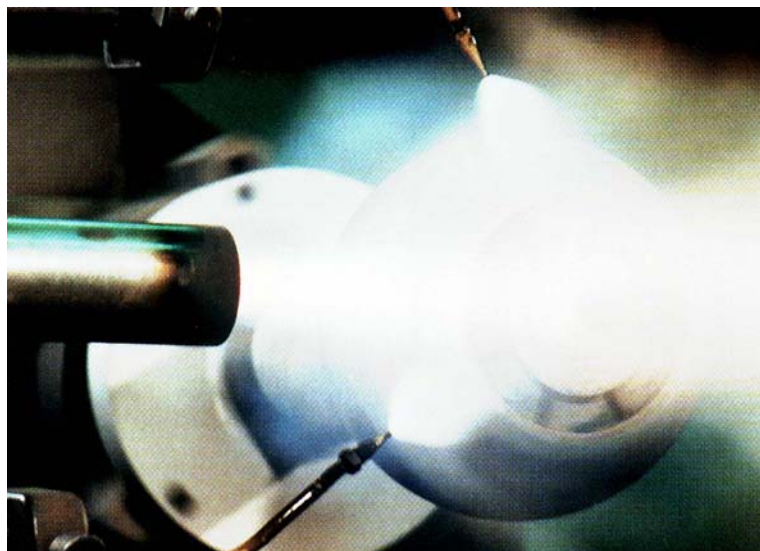


Figura 9

La macchina è in grado di ripetere ogni ciclo dalle 600, alle 850 volte al minuto, nel Super Detonation Gun. Un singolo colpo deposita il rivestimento su una zona circolare del diametro pari a 25 mm. Mediante la combinazione del movimento macchina-superficie da rivestire, si ottiene la deposizione di cerchi parzialmente sovrapposti, come mostrato in *Fig. 10*, sino al raggiungimento dello spessore desiderato.

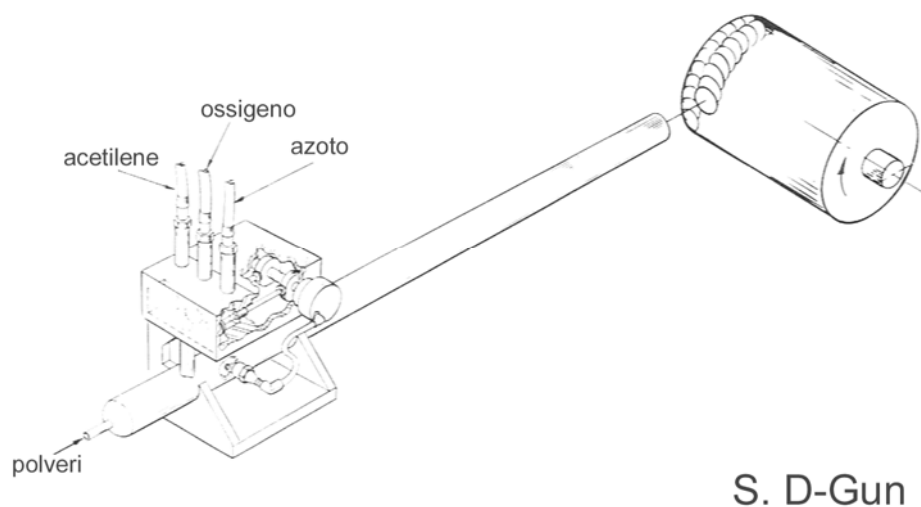


Figura 10

I rivestimenti depositati con tecnica D-Gun sono particolarmente indicati per le applicazioni antiusura, considerando le elevate caratteristiche fisiche e meccaniche che li contraddistinguono. Le particelle del rivestimento fuoriescono dalla canna con velocità di circa 750 m/s - 900 m/s (S. D-Gun) ed impattano quindi sulla superficie da rivestire con alta energia cinetica. Questo causa una eccellente aderenza del rivestimento alla superficie sottostante, tanto che, come si può vedere in *Fig. 11*, non è possibile determinarne un valore preciso, cedendo prima il collante che si usa per fissare i provini durante la prova di trazione appositamente realizzata (Ollard test modificato).

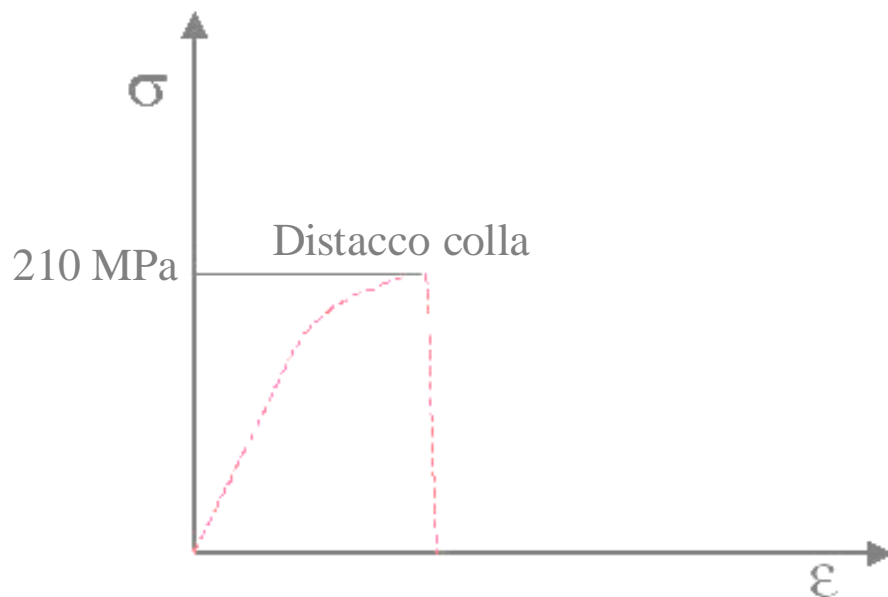


Figura 11

La struttura del riporto è di tipo lamellare ad elevata densità, con valori che oscillano intorno ai 13 g/cm^3 (ASTM B328-73); la rugosità ha valori comparabili a quella del materiale base, ulteriormente migliorabili con lavorazione a macchina utensile.

Molto importante è l'azione di compressione che questa tecnica, specialmente nella versione Super Detonation Gun, induce nel materiale base. Sono stati misurati valori anche superiori a 340 MPa, che causano un miglioramento del comportamento a fatica dei componenti rivestiti, impedendo l'innescio di cricche superficiali.

Nonostante la qualità dei rivestimenti e la quasi totale ripetitibilità del processo, il Detonation Gun mostra alcuni limiti di utilizzo. Le dimensioni e il peso della torcia sono decisamente superiori a quelli degli altri processi di thermal spray, tanto da impedire un uso manuale e rendere necessario l'utilizzo di robot di movimentazione particolarmente potenti. Le geometrie dei pezzi da rivestire non devono essere particolarmente complesse, in modo da presentare "linea di vista" tra la bocca della canna e la superficie. I risultati migliori si ottengono posizionando la canna perpendicolarmente alla superficie da rivestire. Con la diminuzione progressiva di questo angolo, le caratteristiche degradano, ma in maniera più lenta, rispetto agli altri processi di rivestimento, grazie soprattutto alla elevata energia cinetica delle particelle.

Infine, data la complessità della macchina, non sono da trascurare le lunghe e molto costose procedure di manutenzione [128,131].

6.2.3 Electric Arc spray

Nel processo di Electric Arc Spray l'energia necessaria per fondere il materiale da depositare viene fornita da un arco elettrico che scocca tra due elettrodi alimentati con continuità verso la testa della torcia mediante motori. È fondamentale che l'unità di alimentazione mantenga il moto degli elettrodi uniforme per garantire il contatto elettrico. In Fig. 12 è riportato lo schema di una pistola per Electric Arc Spray.

Gli elettroni emessi dal catodo e accelerati da una differenza di potenziale, collidono con le molecole del gas che così si dissociano. La ricombinazione che segue sviluppa energia sotto forma di calore e fa sì che la temperatura dell'arco raggiunga i $5500\div 6500^{\circ}\text{C}$. Un getto di gas, generalmente aria compressa o, più raramente, gas inerte polverizza il metallo fuso e spinge le gocce così prodotte, con velocità mediamente dell'ordine dei 240 m/s, verso il substrato da rivestire.

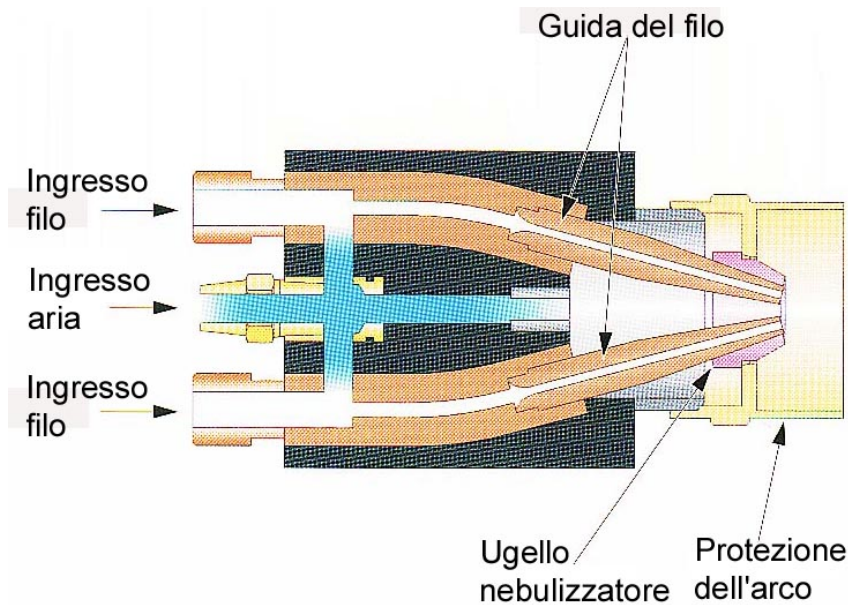


Figura 12

Questo processo è particolarmente idoneo per depositare rapidamente rivestimenti spessi ed inoltre, per le sue caratteristiche operative (non c'è fiamma che tocca il materiale base), garantisce un basso surriscaldamento del substrato.

In aggiunta alla buona adesione fisica del rivestimento sul supporto, si ha un'interazione di tipo metallurgico e si possono osservare effetti locali di saldatura, il cui risultato è un elevato grado di adesione (per alcuni materiali si può superare i 70 MPa).

È una tecnica tra le più economiche, per il basso costo dei materiali utilizzati e l'alta efficienza. Per le sue qualità viene impiegata per la rigenerazione di pezzi usurati.

Come è possibile verificare dalla Fig. 13, la regolazione della quantità di materiale depositato, dipendente dalla portata d'aria inviata, è praticamente lineare, qualità che rende la macchina estremamente semplice ed utilizzabile da un operatore anche non altamente specializzato.

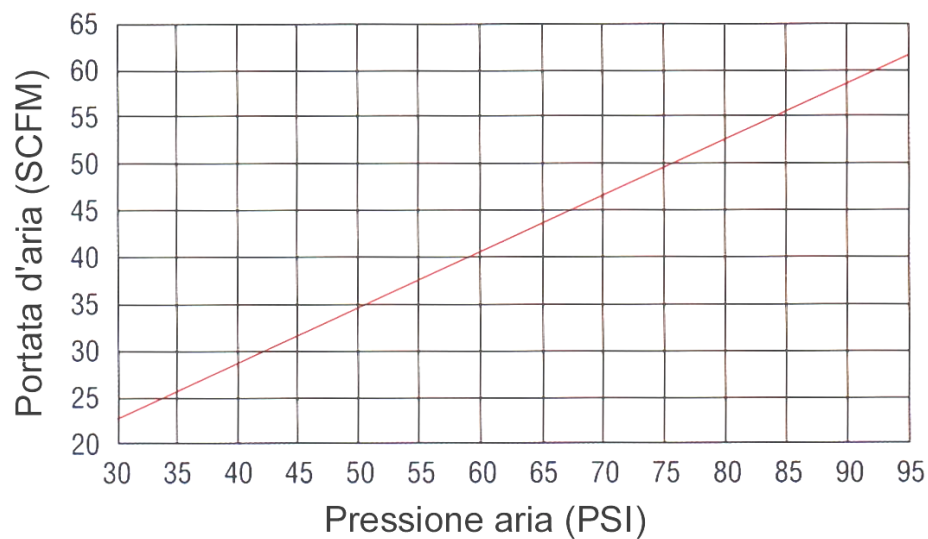


Figura 13

L'applicazione del processo ad arco elettrico è, tuttavia, limitata a materiali che possano essere ridotti a fili (diametro medio di 2.5 mm), quindi relativamente duttili, e che siano buoni conduttori elettrici. Non è quindi possibile realizzare rivestimenti con carburi, nitruri ed ossidi. [131]

6.3 Il Plasma Spray

Il grande numero di materiali che si possono depositare e la varietà di strutture che si possono produrre con il Plasma Spray, variando i parametri di deposizione, permettono di ottenere riporti con proprietà tali da soddisfare le esigenze di un grande numero di applicazioni. Particolarmente numerosi, nel campo energetico, sono i problemi di usura e corrosione risolti con la realizzazione di riporti in materiali ceramici, cermet (ottenuti per sinterizzazione di materiali metallici con materiali non metallici), metalli refrattari e superleghe.

Le variabili impostabili nei processi di plasma spray sono legate al mezzo che circonda il plasma. Si può effettuare deposizione in aria (APS, *Air Plasma Spray*),

in atmosfera inerte (IPS, *Inert Plasma Spray*), a bassa pressione, più comunemente definita “in vuoto” (VPS, *Vacuum Plasma Spray*) e, più recentemente, in acqua, (UPS, *Underwater Plasma Spray*).

Il plasma

Il plasma è lo stato della materia in cui gli atomi hanno subito un processo di parziale o totale ionizzazione. Il termine “plasma” è stato introdotto verso il 1930 dal fisico americano I. Langmuir, che pose le basi per uno studio sistematico di questo stato. Solitamente definito come “quarto stato della materia”, il plasma è, in realtà, la condizione in cui si trova la maggior parte dell’universo visibile. Esempi di plasma sono la materia che costituisce le stelle calde (il nostro sole è un stella tipica di questa classe), il gas interstellare, i getti di gas scagliati durante le esplosioni cosmiche, la nostra stessa ionosfera ed anche lo spazio compreso nel sistema solare, dove i pianeti rappresentano, invece, “isole di materia” che non si trova in tale stato.

Stato di “gas” e stato di “plasma”

Sebbene lo stato di plasma si configuri come una trasformazione dello stato gassoso, diversi studi hanno evidenziato che esistono analogie trascurabili tra i due. Nel gas si mantiene integra la struttura molecolare ed atomica, gli urti sono di tipo elastico ed avvengono in un sistema adiabatico a notevole potere dielettrico, a cui si applicano le leggi della meccanica classica. Le temperature ed il contenuto entalpico sono piuttosto modesti e non vi è possibilità di contenimento entro campi elettromagnetici. Allo stato di plasma, invece, la struttura molecolare ed atomica si disgrega. Gli urti divengono anelastici, il sistema non adiabatico e le leggi applicate sono quelle della meccanica statistica. La materia in questa condizione diviene fortemente elettroconduttrice, raggiungendo temperature e contenuti entalpici elevatissimi ed è possibile contenerla entro un campo elettromagnetico. Il passaggio di stato gas-plasma avviene per somministrazione di energia, che permette la scissione dei legami molecolari (per gas biatomico) ed atomici (per gas monoatomico). Il plasma, nella sua totalità, è elettricamente neutro, in quanto somma di cariche positive (ioni) e negative (elettroni).

Per differenziare oggettivamente uno stato gassoso a bassissima ionizzazione da un vero e proprio stato di plasma, occorre che quest’ultimo soddisfi due condizioni:

Il grado di ionizzazione deve seguire la legge di Saha:

$$P \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = A T^{5/2} e^{-eU/KT}$$

dove:

P = pressione parziale del gas

α = frazione di gas ionizzato

A = costante che dipende dal tipo di gas

T = temperatura cinetica media dei plasmodi

e = carica dell'elettrone

U = potenziale di ionizzazione del gas

K = costante di Boltzman.

Il raggio di Debye della traiettoria che descrive l'elettrone attorno allo ione deve risultare largamente inferiore alla dimensione minima del contenitore in cui il plasma si trova confinato:

$$D = \sqrt{\frac{KT}{4\pi n_e e^2}} \ll L$$

dove:

D = raggio di Debye

L = dimensioni minima del contenitore

n_e = densità numerica degli elettroni

A seconda del raggio di Debye si possono suddividere i plasmi tecnologici in quattro grandi classi:

Piccolissimi $D = 10^{-7} \div 10^{-5}$

Piccoli $D = 10^{-5} \div 10^{-2}$

Grandi $D = 10^{-2} \div 10^2$

Grandissimi $D = 10^2 \div 10^4$

Le condizioni per cui deve essere $D \ll L$ rende comprensibile che le ultime 2 classi di plasma non possono essere realizzati in strumentazioni da laboratorio.

Metodi di generazione del plasma:

Ionizzazione termica

Una qualsiasi sostanza, portata ad una determinata temperatura, passa allo stato di plasma: il processo di ionizzazione che ha luogo in seguito all'aumento della temperatura si chiama *ionizzazione termica*. In questo caso, il processo di scissione degli atomi è conseguenza degli urti anelastici che avvengono tra molecole ed atomi oltre che gli ioni e gli elettroni già presenti. L'energia cinetica relativa delle particelle che si urtano deve essere superiore all'energia di legame dell'elettrone più labile presente nell'atomo o nella molecola: ad atomi di sostanze diverse corrispondono valori differenti di queste energie di legame.

I valori più bassi si hanno nei metalli alcalini: per questa ragione i vapori dei metalli alcalini si ionizzano (passano allo stato di plasma) a temperature più basse di quelle degli altri gas; per esempio, per ottenere un plasma di Cesio a pressione atmosferica è necessario riscaldare il Cesio fino ad una Temperatura di 3000°C, mentre per l'Elio, la cui energia di ionizzazione è circa dieci volte più grande è necessario raggiungere temperature dell'ordine di 20000°C.[129]

Fotoionizzazione

La materia può passare allo stato di plasma anche in seguito all'irraggiamento con un fascio luminoso di sufficiente intensità; in questo processo, chiamato fotoionizzazione, si ha la scissione degli atomi in conseguenza dell'assorbimento di quanti di luce; la ionizzazione può avvenire attraverso l'assorbimento di uno o più fotoni, a condizione che l'energia dei fotoni sia maggiore dell'energia di legame dell'elettrone nell'atomo. L'esistenza della ionosfera, cioè di uno strato di plasma nell'atmosfera della terra, ad un'altezza di 100 km circa, è il frutto della fotoionizzazione dovuta alla luce solare, in particolare ai fotoni ultravioletti che sono i più energetici.

L'uso industriale di tale processo è reso possibile tramite appositi apparecchi che generano flussi di plasma ionizzando il gas tramite raggi laser concentrati. [129]

Ionizzazione elettrica

Per ottenere un plasma in laboratorio, si ricorre in genere al metodo della *ionizzazione elettrica*. In un campo elettrico sufficientemente intenso, gli elettroni liberi, essendo accelerati nell'intervallo tra un punto e l'altro, possono acquistare un'energia cinetica superiore all'energia di legame degli elettroni atomici, e quindi sufficiente a provocare un processo di ionizzazione con la conseguente liberazione di nuovi elettroni. Il processo di aumento del numero degli elettroni liberi ricorda il modo di crescita di una valanga. Tale tipo di plasma è largamente usato nelle lampade per illuminazione a gas, nella strumentazione elettronica, ecc.

Ionizzazione tramite acceleratori

Il plasma può essere ottenuto anche mediante ionizzazione prodotta da particelle cariche accelerate (ioni, elettroni); in questo caso la ionizzazione avviene in seguito all'urto fra particelle.

Caratteristiche principali del plasma :

Le qualità fondamentali che definiscono lo stato di plasma sono:

- ✦ Conducibilità elettrica
- ✦ Effetti oscillatori
- ✦ Conduzione termica
- ✦ Condizioni di equilibrio

Conducibilità elettrica

L'uso del plasma come conduttore elettrico è reso possibile dalla presenza in esso di elettroni liberi: quando si sottopone il plasma all'azione di un campo elettrico, si ha passaggio di corrente. Durante il moto, sotto l'azione di questa forza elettrica, gli elettroni urtano saltuariamente gli ioni e, nel plasma non completamente ionizzato, gli atomi e le molecole; a tali urti è dovuta la resistenza che il plasma oppone al passaggio della corrente elettrica. [129]

A temperature molto alte, come si può vedere nella *Fig. 14*, quando il plasma è completamente ionizzato, la resistenza elettrica segue una legge molto semplice. Con l'aumento della temperatura del plasma, gli urti con gli ioni avvengono sempre più raramente, dato che ogni elettrone, muovendosi più velocemente, resta nel campo di azione delle forze elettriche degli ioni per un tempo sempre minore. Gli urti diventano sempre più deboli e, come risultato di tutto ciò, con l'aumento della temperatura T del plasma la sua resistenza elettrica diminuisce come $T^{-3/2}$. [131]

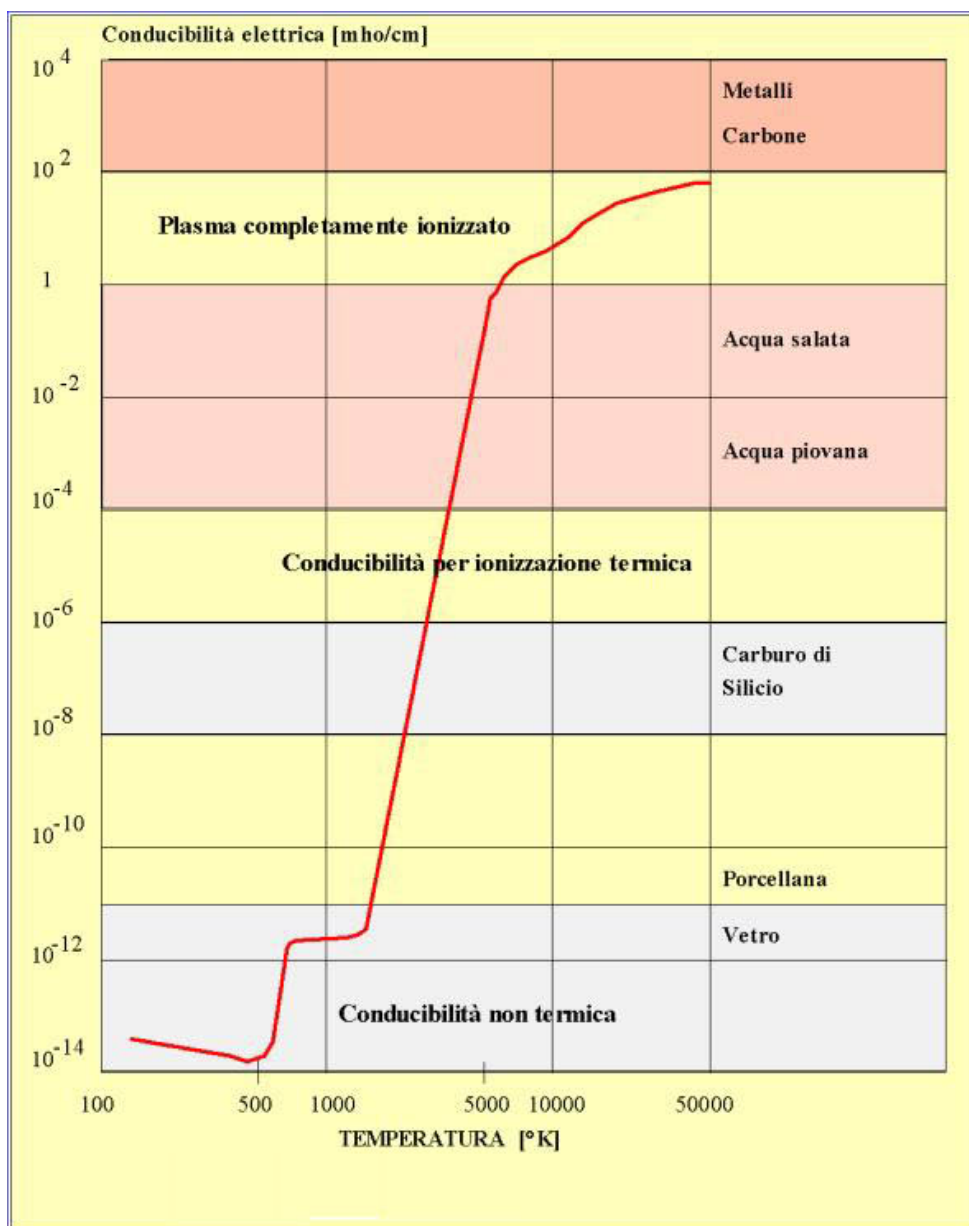


Figura 14

La proprietà del plasma di condurre corrente elettrica è largamente usata in elettrotecnica (nelle apparecchiature di commutazione e negli interruttori per impieghi ad altissime tensioni).

Come un qualsiasi conduttore percorso da corrente elettrica, anche il plasma interagisce con un campo elettromagnetico.

Secondo l'orientazione reciproca della direzione della corrente elettrica e del campo magnetico, la forza elettrodinamica può frenare il moto del plasma o accelerarlo. Su questo principio si basano i propulsori per veicoli aerospaziali.

Effetti oscillatori

Il plasma è un mezzo elastico, nel quale le forze hanno origine elettrica. Una perturbazione, dovuta all'interazione con un campo magnetico variabile, si propaga all'interno del plasma come un moto oscillatorio. La frequenza di tale oscillazione, chiamata *frequenza di plasma*, risulta uguale a

$$f_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}$$

dove:

n = densità del plasma;

e = carica dell'elettrone;

m = massa dell'elettrone.

In funzione dell'intensità e della frequenza del campo elettromagnetico, le onde che si generano in un plasma appartengono, di regola, ad uno dei due tipi di onde fondamentali:

- oscillazioni a frequenza relativamente bassa, simili alle onde sonore;
- oscillazioni ad alta frequenza, che sono in pratica onde di compressione e di rarefazione, alle quali danno contributo solo gli elettroni.

Le oscillazioni di questo secondo tipo (oscillazioni elettroniche di Langmuir) sono strettamente connesse con il campo elettrico, che nasce durante il moto oscillatorio degli elettroni. Quando si hanno grandi intensità di campo le oscillazioni all'interno del plasma si possono trasformare in onde d'urto, assimilabili alle onde esplosive in un mezzo comune, o a quelle prodotte da un oggetto in volo a velocità ultrasonica.

Tale caratteristica è sfruttata in procedimenti industriali di saldatura e rivestimento con torce al plasma particolarmente avanzate.

Conduzione termica

Il plasma allo stato normale è un ottimo conduttore di calore. Il meccanismo di trasmissione del calore all'interno del plasma è legato al moto degli elettroni fra zone con diversa temperatura. Gli urti che gli elettroni subiscono, durante questo moto, diminuiscono la conducibilità termica del plasma, esattamente come avviene nel fenomeno della conduzione elettrica. Con l'aumento della temperatura del plasma, quando diminuisce la frequenza degli urti, la conducibilità termica aumenta. Tale caratteristica può essere, per alcune applicazioni, notevolmente sveniente e dannosa. Si è cercato, infatti, di diminuire drasticamente la conducibilità termica, sfruttando la proprietà secondo la quale il plasma perde la

caratteristica di essere conduttore in presenza di un campo magnetico sufficientemente intenso: ogni particella carica del plasma si muoverà secondo una traiettoria elicoidale avvolta lungo le linee di forza del campo elettromagnetico e in queste condizioni, si potrà avere trasmissione del calore solo nella direzione del campo elettromagnetico e non verso la struttura di contenimento.

Condizioni di equilibrio

Un'importante particolarità del plasma è costituita dall'estrema facilità con la quale, al suo interno, possono generarsi oscillazioni ed onde. Spesso ciò avviene senza alcuna influenza esterna, e il fenomeno ha il carattere di una crescita spontanea di "instabilità". In assenza di campo magnetico, le oscillazioni elettroniche del plasma possono crescere spontaneamente quando vi sia l'interazione con un qualsiasi altro flusso di particelle o con un fascio di elettroni. Tutto ciò può portare al blocco della ionizzazione con conseguente ritorno allo stato gassoso. Questo implica alcune difficoltà nell'industrializzazione dei processi basati su tecnologie al plasma.

Classificazione dei plasmi :

L'intervallo dei parametri che caratterizzano diversi tipi di plasma, sia negli impianti di laboratorio sia in condizioni naturali, può essere rappresentato con un diagramma cartesiano, come in *Fig. 15*, riportando sull'asse delle ordinate i valori della temperatura del plasma e sulle ascisse la densità delle particelle [126].

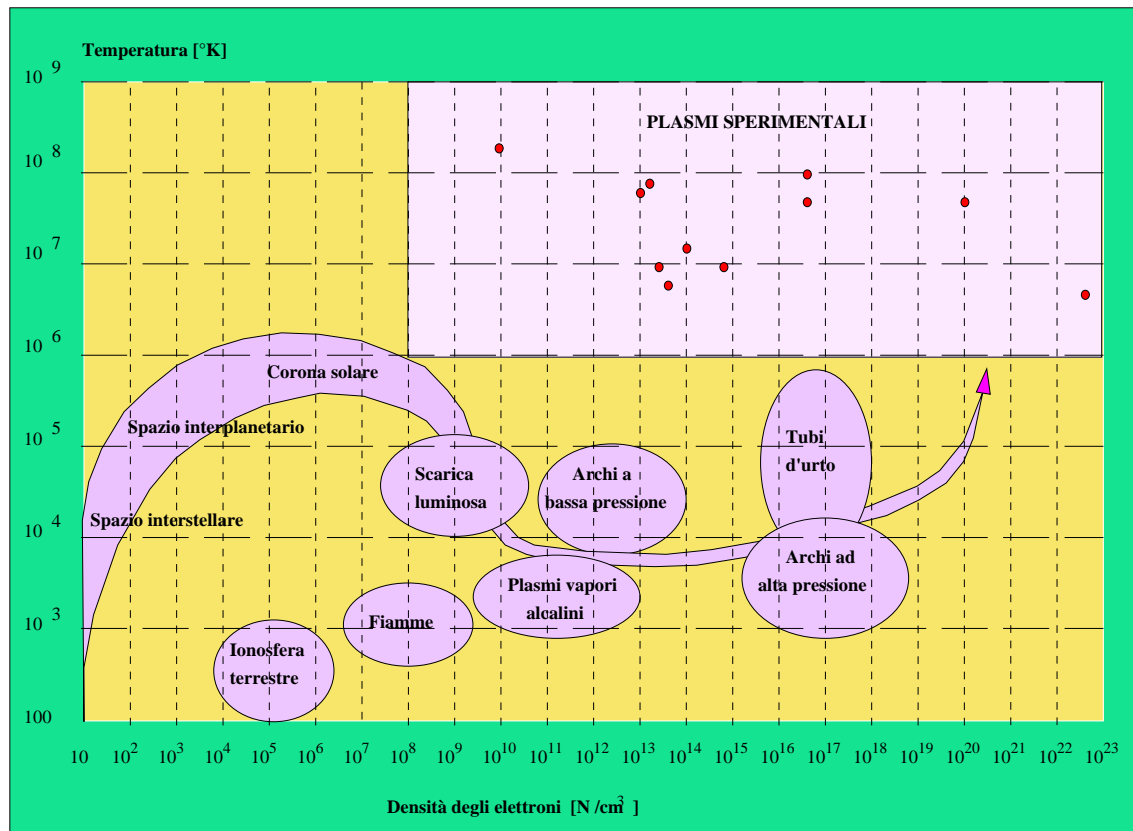


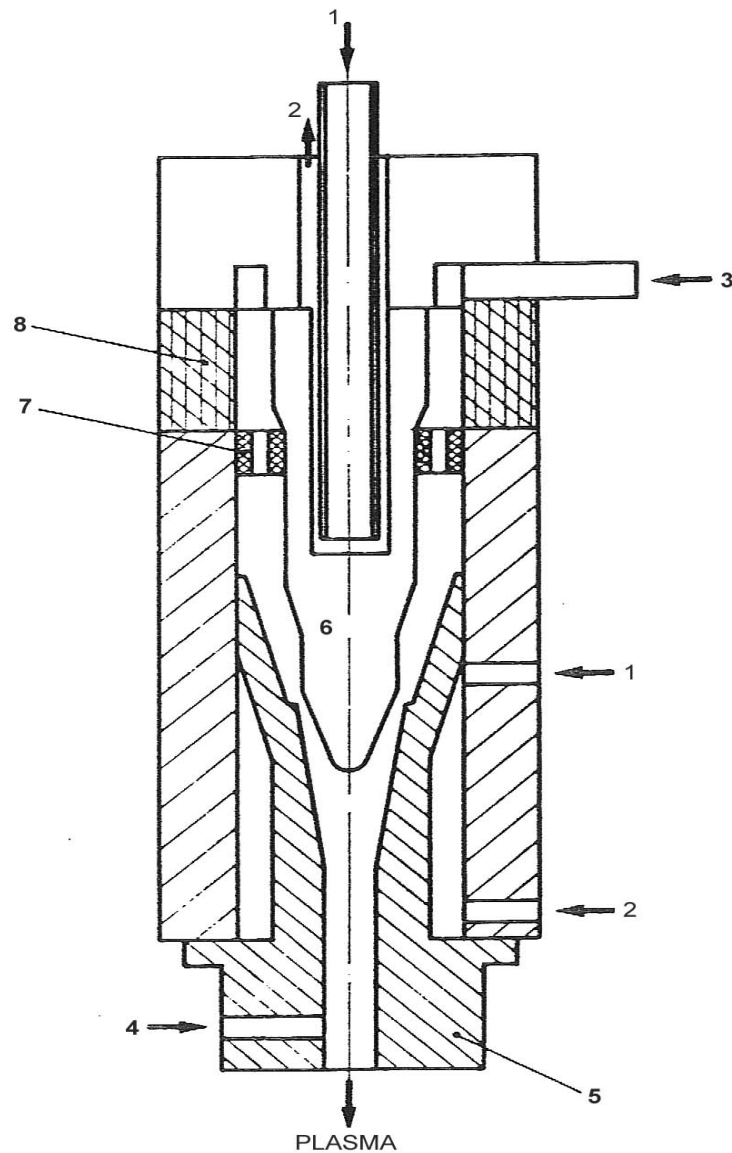
Figura 15

In un diagramma come questo, le densità minori spettano al plasma interplanetario (solo alcuni elettroni per cm^3), ma i plasmi interstellari e intergalattici hanno probabilmente densità ancora più piccole. Nella ionosfera terrestre la densità del plasma è uguale a circa 10^5 particelle al cm^3 . Il plasma della ionosfera è debolmente ionizzato: il numero di atomi e molecole neutri è alcune migliaia di volte superiore a quello delle particelle cariche. Nelle trappole magnetiche tipo Tokamak, il plasma è completamente ionizzato e ha temperature record in condizioni terrestri (fino a 30 milioni di K). Persino nel centro del sole la temperatura del plasma risulterebbe inferiore. Tuttavia la densità del plasma solare raggiunge le 10^{24} particelle al cm^3 , valore che è alcune decine di volte superiore alla densità delle particelle della sostanza condensata nelle condizioni terrestri. Tali condizioni possono essere riprodotte in laboratorio solo per tempi brevissimi, comprimendo il plasma con la luce di un potente laser. [131]

6.4 Air Plasma Spray (APS)

Nella tecnica di deposizione con plasma in aria (APS, Air Plasma Spray), la sorgente di calore è costituita da un arco elettrico. Si producono temperature che sono superiori a quelle ottenibili con qualunque altro processo di thermal spray, e velocità delle particelle inferiori solo alle tecniche ad alta velocità.

Come si vede in *Fig.*, l'anodo è costituito dall'ugello della torcia e per questo la tecnologia viene definita anche ad arco-plasma non trasferito, per distinguerla dal caso di arco trasferito in cui l'anodo è costituito dallo stesso componente da rivestire.



Si distinguono:

- 1 entrata acqua di raffreddamento
- 2 uscita acqua di raffreddamento
- 3 entrata gas
- 4 iniettore polveri
- 5 anodo
- 6 catodo
- 7 distributore di gas
- 8 corpo isolante.

Per realizzare il processo di deposizione, si introduce il gas nella pistola: un arco elettrico scalda il gas portandolo ad una temperatura sufficientemente elevata da far sì che si verifichino fenomeni di parziale ionizzazione e dissociazione. Il gas si trasforma così in plasma, rilasciando una grande quantità di energia termica e cinetica. Le potenze di un impianto di medie dimensioni sono intorno ai 40 kW.

I gas, iniettati nella zona fra gli elettrodi e tangenzialmente al getto di plasma, generano un moto elicoidale del plasma stesso attorno al proprio asse, omogeneizzando le caratteristiche termofisiche e stabilizzandolo. Il flusso di gas dà luogo ad uno strato periferico relativamente freddo, che riduce il trasferimento di calore all'anodo e concentra il passaggio della corrente lungo l'asse del plasma. La temperatura del plasma che fuoriesce dalla torcia dipende, principalmente, dal grado di ionizzazione e, di conseguenza, dal tipo di gas e dai parametri di lavoro utilizzati. Una classica distribuzione di temperatura è rappresentata in *Fig. 16*: l'andamento A si riferisce al caso in cui si utilizza Argon, mentre la distribuzione B è relativo all'azoto. Le distribuzioni C e D dipendono dal tipo di moto del flusso. [131]

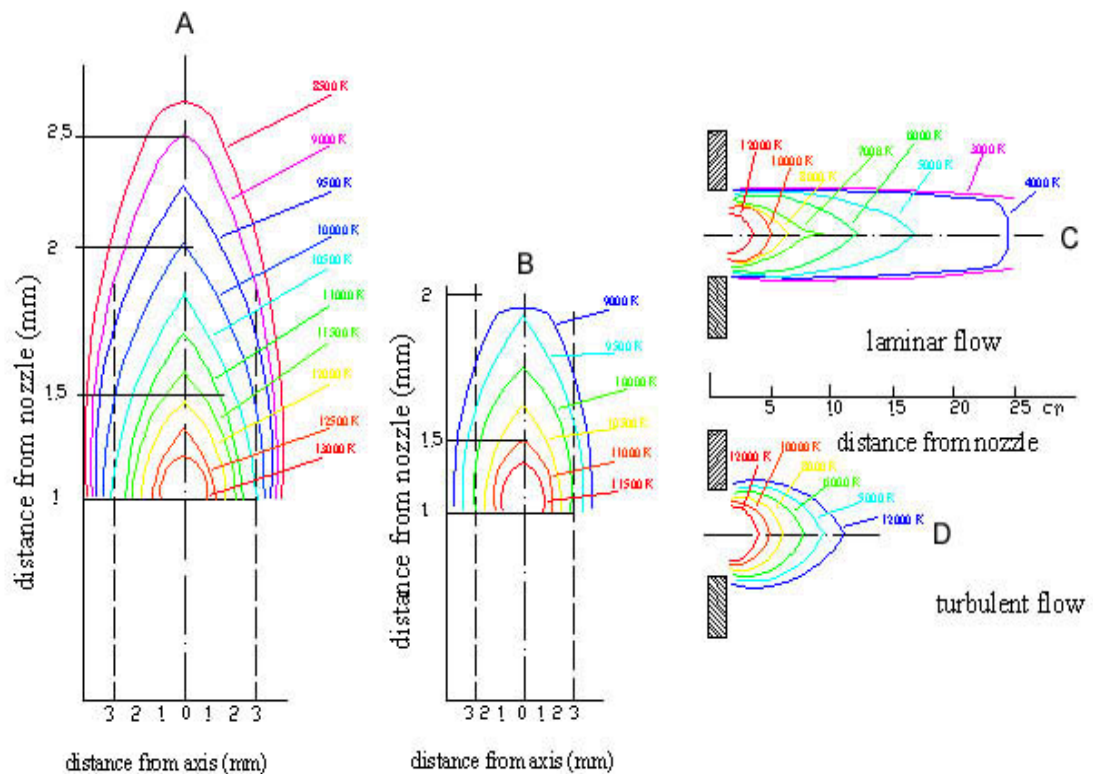


Figura 16

I gas più comunemente usati sono: Argon, Elio, Idrogeno, Azoto e relative miscele. Il contenuto energetico di un plasma di Azoto o Idrogeno, che sono gas biatomici, è molto più elevato di quello, a pari temperatura, di Argon o Elio. Infatti in un gas biatomico l'energia fornita dalla scarica elettrica viene assorbita prima dalla dissociazione delle molecole e poi anche dalla ionizzazione degli atomi; all'atto pratico si può dire che il plasma di un gas biatomico ha una capacità termica maggiore. Per tale motivo, e per il suo basso costo, l'Azoto è il gas più spesso usato ma presenta l'inconveniente di provocare un'elevata usura dell'anodo ed il rischio di formare nitruri col materiale spruzzato.

Quando è necessario avere un'atmosfera completamente inerte, si usa argon, che viene miscelato con circa il 10% di Idrogeno per aumentare il contenuto energetico e migliorare le caratteristiche di trasferimento del calore dal plasma alle particelle di polvere. Un punto critico dell'APS, che richiede tra l'altro una accurata messa a punto specifica per ogni tipo di polvere, è rappresentato dall'introduzione delle polveri nel getto di plasma. La maggiore efficienza, per quanto riguarda lo scambio termico, si otterrebbe inserendo la polvere nel centro dell'arco, tra anodo e catodo. Siccome questa soluzione è tecnicamente molto

complessa e costosa, si realizza l'iniezione delle particelle tramite due o più ugelli ricavati nel condotto di uscita del plasma, come visibile nella Fig. 17.

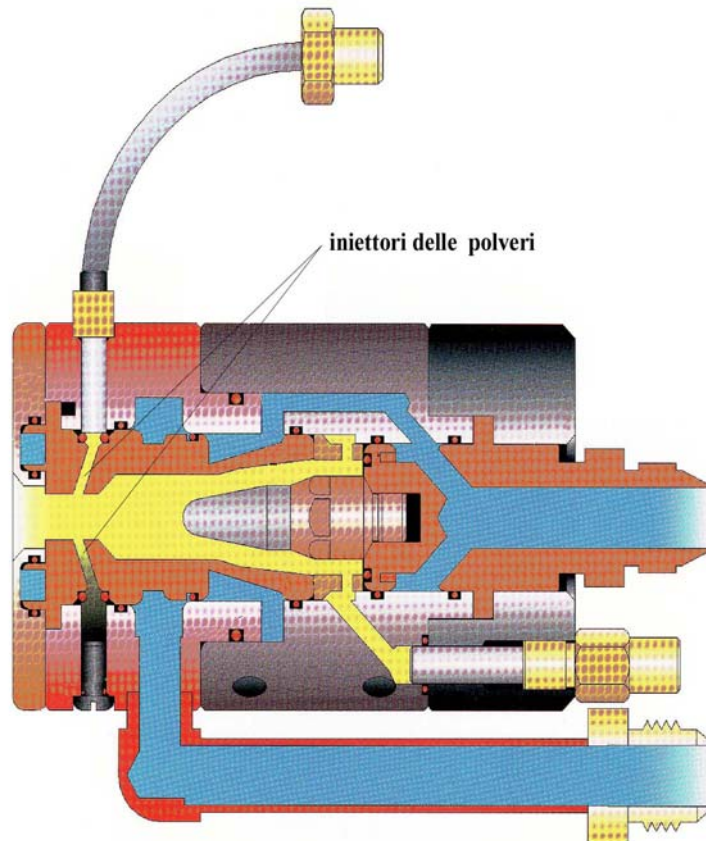


Figura 17

Le polveri, trasportate da un gas inerte (generalmente Argon) devono avere un'energia cinetica tale da poter penetrare nel plasma e venire da questo fuse e accelerate, senza tuttavia attraversarlo.

Il getto di polvere che si muove verso il substrato ha forma conica, con angolo al vertice γ , ed è inclinato, rispetto al plasma, di un angolo α . Quest'angolo dipende dalla velocità con cui le polveri vengono introdotte nel plasma (quindi dalla portata del gas di trasporto), dalle loro dimensioni, dalla distribuzione di velocità del plasma, etc.. Valori minimi di α assicurano condizioni di deposito migliori, in quando le particelle restano in prossimità dell'asse del plasma stesso ed evitano di spostarsi verso le zone esterne, che sono più fredde.

Nel periodo di permanenza nel plasma (il tempo di volo è molto breve: $10^4 \div 10^{-2}$ s) le particelle interagiscono con il gas dell'atmosfera circostante e con il plasma stesso, in virtù dell'alta attività chimica che presentano ad elevata temperatura. In queste condizioni si può avere adsorbimento di gas, formazione di strati di ossido

sulla superficie delle particelle, dissoluzione di gas nel metallo fuso e processi di diffusione, dei prodotti dell'interazione, all'interno del volume delle particelle.

Lo stato di fusione e la velocità delle particelle, al momento dell'urto col substrato, sono determinati dalla distribuzione delle temperature e delle velocità del plasma.

L'andamento della velocità, in funzione della distanza dall'ugello, è visibile in Fig. 18, dalla quale emerge come particelle più leggere decelerino più rapidamente rispetto a quelle di massa maggiore, che mediamente sono ovviamente più lente. [131]

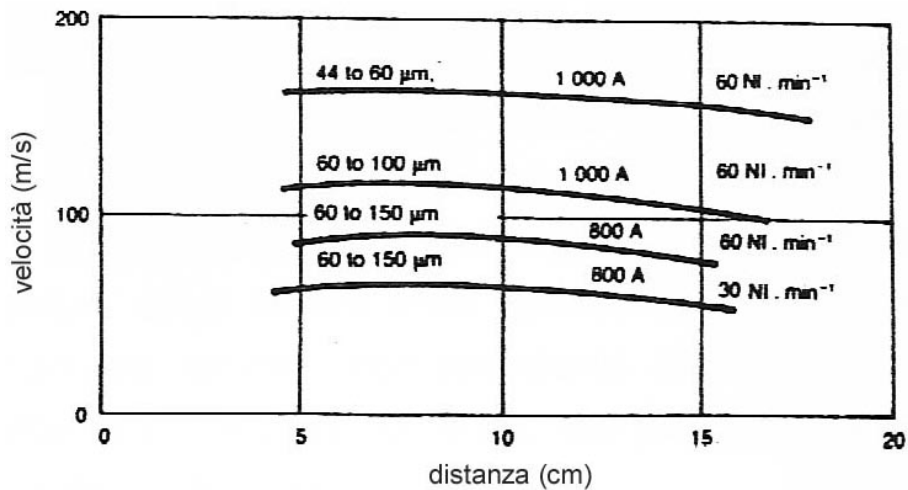


Figura 18

Una caratteristica che influenza sensibilmente la fusione della polvere e quindi la qualità del rivestimento è la granulometria della polvere.

Dall'analisi della Fig. 19 emerge come grani di $40 \mu\text{m}$ siano già evaporati quando particelle di $150 \mu\text{m}$ non sono neppure plasticizzate. Si può concludere che è fondamentale, per la qualità del riporto, che le polveri che si utilizzano siano di dimensioni uniformi.

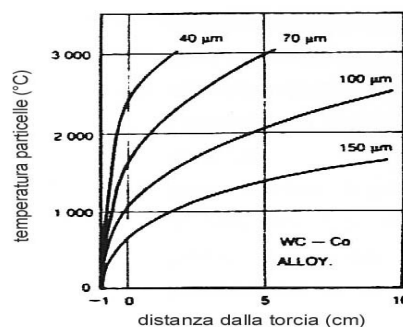


Figura 19

Le particelle durante il volo assumono, a causa della tensione superficiale, una forma sferica; a seguito dell'urto con il substrato, perdono la loro energia termica e cinetica, si raffreddano e solidificano sovrapponendosi l'una sull'altra, realizzando la tipica forma lamellare dei depositi plasma spray.[131]

Vantaggi e limitazioni del plasma spray in aria

I principali vantaggi sono:

- la velocità di formazione dei rivestimenti, dell'ordine dei mm/min, è superiore a quella di processi concorrenti, quali la deposizione chimica o fisica in fase vapore (CVD o PVD).
- non si ha alcuna alterazione del substrato, anche se, in alcuni casi, è opportuno fare ricorso ad un adeguato sistema di raffreddamento;
- è possibile lavorare su pezzi finiti.
- bassi costi di produzione, se confrontati con tecniche come il VPS

Esistono anche limitazioni intrinseche di vario tipo e cioè :

- *termodinamico*: il materiale da spruzzare deve avere, come ovvio, una fase liquida stabile, possibilmente con un ampio intervallo di temperatura fra i punti di fusione e di ebollizione.
- *strutturale*: la costruzione del riporto, particella su particella, lascia dei vuoti ovvero una porosità che, pur essendo abbastanza controllabile attraverso i parametri di spruzzatura, è, di norma, abbastanza elevata: intorno al 10-15%. Tale porosità, da un lato, è benefica in quanto aumenta l'isolamento termico ed ostacola la propagazione delle microcricche, dall'altro è nociva in quanto favorisce la penetrazione dei gas e di liquidi.
- *chimico-fisico*: data la limitata interazione fra riporto e substrato, l'adesione è, di norma, solo meccanica e quindi tendenzialmente debole.
- *geometrico*: è preferibile che la torcia lavori ad angolo retto, rispetto al substrato. La spruzzatura degli interni crea, quindi, non pochi problemi e pone limiti al diametro minimo dei fori che possono essere rivestiti, corrispondente all'ingombro di particolari torce miniaturizzate del tipo mostrato in Fig. 20. [131]

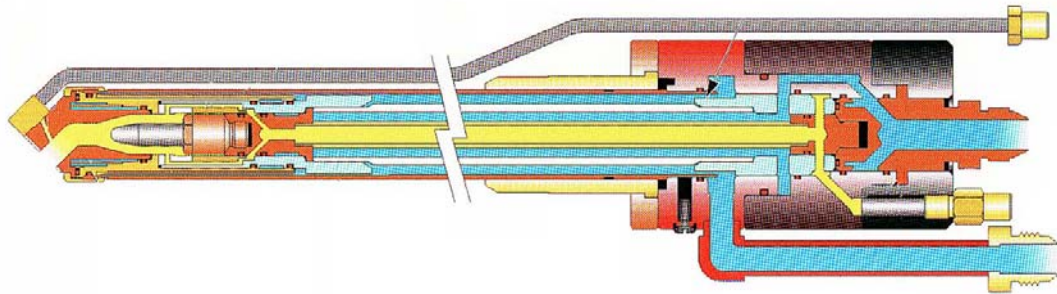


Figura 20

6.5 Inert plasma spray

Con la tecnica di plasma spray IPS (*Inert Plasma Spray*) si realizzano depositi all'interno di una camera in cui è presente un'atmosfera inerte. È un processo molto impiegato nel campo aeronautico per realizzare rivestimenti in leghe complesse (MCrAlY) ad alta resistenza.

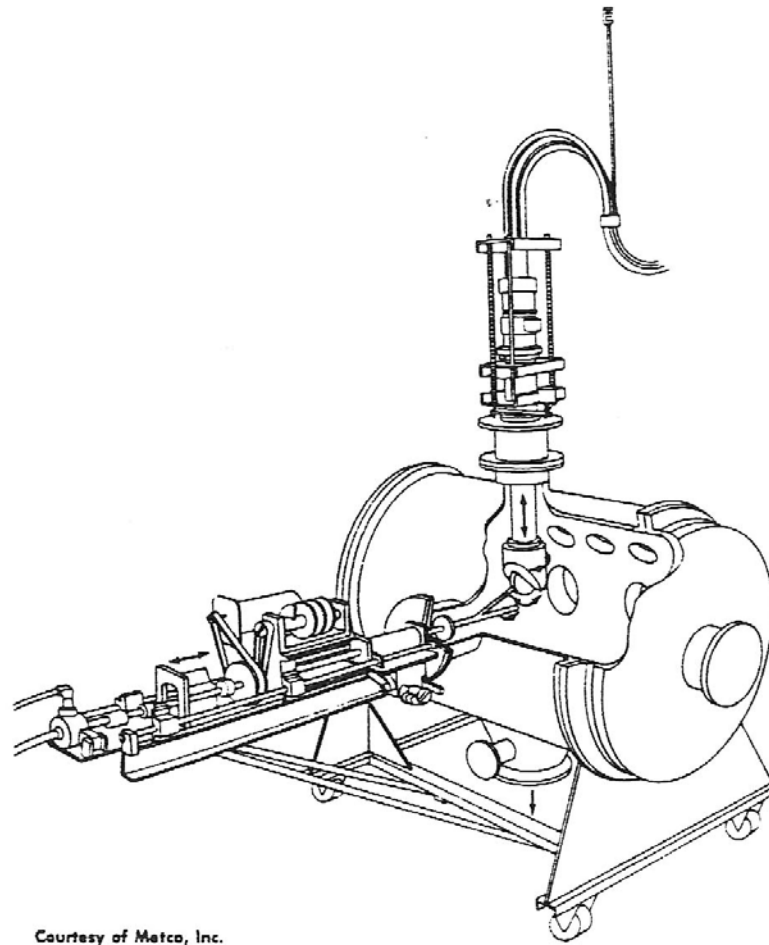
La camera ad atmosfera inerte è utilizzata, principalmente, per due ragioni:

- ✦ confinare materiali pericolosi
- ✦ evitare la formazione di ossidi durante la deposizione.

I materiali pericolosi possono essere divisi in due categorie, tossici e piroforici. Alla prima appartiene il Berillio e le sue leghe. Della seconda fanno parte, tra gli altri, Magnesio, Titanio, Litio, Zirconio e Sodio, che tendono a bruciare rapidamente se polverizzati.

Le polveri metalliche, durante la deposizione, tendono a disossidare grazie alla riduzione degli ossidi superficiali. Per lo stesso meccanismo, le polveri ceramiche si riducono quando sparate in una camera con gas inerte. La tecnica IPS, visto che la deposizione avviene in una camera ad atmosfera controllata, presenta il vantaggio di assicurare che sia mantenuta la composizione originaria della polvere, senza perdite né ossidazione.

Gli elementi principali di un sistema di spruzzatura in ambiente inerte, schematizzato in *Fig. 21* sono: un equipaggiamento per movimentare il pezzo, un sistema di pompaggio per creare il vuoto, un impianto per il gas inerte, una camera con un impianto di raffreddamento e la torcia con i suoi ausiliari.



Courtesy of Matco, Inc.

Figura 21

In genere, per depurare la camera prima della deposizione si abbassa la pressione sino a valori di $10^{-4} \div 10^{-5}$ torr, dopodichè la si riempie con Argon secco ad elevata purezza. In un buon impianto il livello di ossigeno può essere agevolmente mantenuto al di sotto di 30 p.p.m..

Una semplificazione di questa tecnica è rappresentata dalle nuove pistole con gas inerte di protezione, di cui uno schema è mostrato in *Fig. 22*, che consentono di ottenere validi risultati per prevenire l'ossidazione delle polveri fuse e presentano costi di gestione notevolmente inferiori agli impianti IPS tradizionali. [131]

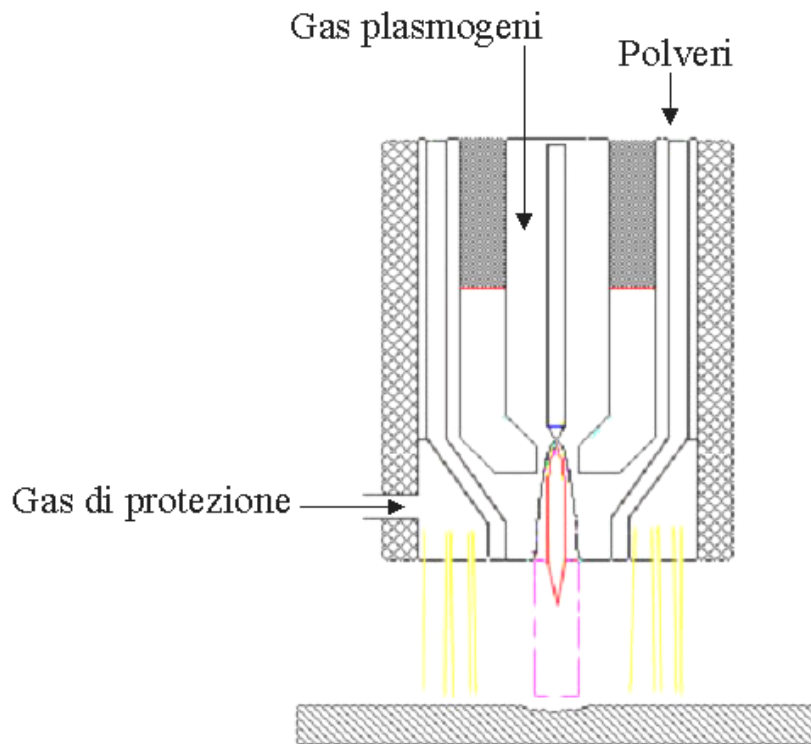


Figura 22

6.6 Vacuum Plasma Spray (VPS)

Con impianti simili a quelli con cui si realizza la deposizione in atmosfera inerte (IPS) è possibile, variando i parametri di pressione, realizzare il processo chiamato a bassa pressione (LPPS, Low Pressure Plasma Spray) o, più comunemente, a vuoto (VPS, Vacuum Plasma Spray).

L'idea di realizzare dei depositi in atmosfera controllata non è recente, infatti il primo prototipo risale al 1961 ma si è dovuto attendere 15 anni per vedere realizzata un'applicazione su larga scala. attualmente sono disponibili sistemi molto avanzati completamente automatici, che utilizzano robot per rivestire pezzi di geometria molto complessa.

I vantaggi che si ottengono, rispetto alla deposizione in aria, sono di due tipi:

- ✦ si amplia la gamma di materiali utilizzabili
- ✦ si ottengono rivestimenti con caratteristiche migliori.

La camera e l'alimentatore delle polveri sono evacuati sino ad una pressione inferiore ad 1 Pa (0.01 mbar) per eliminare i gas inquinanti che potrebbero entrare in contatto con il deposito.

La camera di deposizione viene riempita di Argon, ad una pressione compresa fra 1 kPa e 2 kPa (da 10 a 20 mbar), prima di far scoccare l'arco. La deposizione comincia quando la pressione della camera raggiunge i 5 kPa (50 mbar).

Siccome nella camera in cui avviene il processo non è presente aria, ma solo una piccola quantità di gas inerte, il rivestimento è libero da ossidi sia all'interfaccia con il substrato sia al suo interno, quindi il grado di adesione migliora sensibilmente, come pure la coesione del rivestimento.

Una possibilità operativa unica, specifica degli impianti VPS, è costituita dal funzionamento ad arco trasferito con polarità inversa. Il componente da rivestire è posto a tensione negativa e diventa il catodo del sistema; di conseguenza la sua superficie viene bombardata dagli ioni positivi del plasma, erosa e quindi pulita a fondo; dopo la pulizia la polarità, viene riportata alla normalità ed inizia la spruzzatura vera e propria.

Operando in un ambiente a bassa pressione, rispetto ad un impianto APS, si ottengono temperature più alte, sia sulla superficie del pezzo sia nel plasma, inoltre le dimensioni del dardo sono maggiori per cui, globalmente, la polvere riceve, durante il volo, una quantità di energia superiore. Le particelle raggiungono quindi il pezzo maggiormente plasticizzate, limitando così i fenomeni di rimbalzo che abbassano il rendimento del processo di deposizione.

Uno dei limiti fondamentali dei depositi in aria sono le tensioni residue legate alla rapida solidificazione e raffreddamento delle singole particelle che raggiungono il materiale base; questo fenomeno è ovviamente più sensibile per spessori elevati. I depositi realizzati in VPS hanno, invece, pochi problemi in quanto il substrato può essere mantenuto ad alta temperatura, senza problemi di ossidazione, ed il pezzo viene raffreddato molto lentamente limitando così le tensioni. Ne segue la possibilità di realizzare riporti di 2.5 mm di spessore, senza problemi di distacchi e scheggiature.

Un altro vantaggio del metodo VPS consiste nel fatto che viene garantita l'integrità chimica del riporto, ovvero non si riscontrano perdite di materiale, prima e dopo la spruzzatura, né la presenza di ossidi, nitruri o di idruri.

Il sistema è completamente isolato dall'esterno per cui l'inquinamento acustico può essere contenuto a livelli accettabili (valori intorno ai 84 dB, contro i 120 dB di un impianto in aria). Le polveri prodotte sono raccolte da filtri ed inoltre le radiazioni ultraviolette sono completamente assorbite.

L'efficienza di un sistema VPS, operante con potenze tra i 30 ed i 50 kW, è equivalente ad un impianto che lavora in aria nel range 60 - 80 kW.

Gli sviluppi principali della tecnologia VPS sono indirizzati verso la produzione di rivestimenti che, con la spruzzatura in aria, risultano scadenti. Questi materiali sono, principalmente, carburi e nitruri di metalli duri, refrattari, del quarto e del

sesto gruppo, che sono molto sensibili all'ossidazione, quali Tungsteno, Niobio, Titanio e Tantalio.

Gli svantaggi di questa tecnica sono quasi tutti di carattere economico, legati ai costi di acquisizione e di mantenimento della camera, alla necessità di usare polveri calibrate più fini ed ai limiti di capacità della camera. [131]

6.7 Underwater Plasma Spray (UPS)

La tecnica di deposizione al plasma in acqua, denominata Underwater Plasma Spray (UPS), è un nuovo processo messo a punto dall'Istituto di Scienza dei Materiali dell'Università di Aachen, Germania, per la riparazione, il mantenimento e la produzione, in immersione, di parti di attrezzature utilizzate nel campo dell'industria dell'off-shore e marina. Con questa tecnica si realizzano, infatti, rivestimenti, in particolare con leghe di Nichel, che garantiscono ottima resistenza a corrosione ed a usura.

Nell'UPS, il parametro fondamentale risulta la distanza tra la torcia e la superficie da rivestire, perché l'alta energia associata al flusso di plasma viene fortemente assorbita dall'acqua; inoltre è necessario avvicinare il pezzo da rivestire all'ugello, per garantire che la superficie sia asciutta durante la deposizione.

Si passa dai 60-160 mm dell'APS e dai 200-300 mm del VPS a distanze dell'ordine dei 18-25 mm; ne consegue una geometria del deposito completamente diversa, che può essere paragonata a quella riscontrabile in saldatura.

I vantaggi di questa tecnica, ancora allo stato sperimentale, vanno ricercati nella possibilità di ridurre le emissioni di:

- ✦ radiazioni ultraviolette, che possono essere dannose alla salute
- ✦ rumore, che può facilmente superare la soglia dei 120 dB negli impianti APS
- ✦ polveri: in tal modo si elimina la necessità di un sistema di filtraggio in quanto esse vengono assorbite totalmente dall'acqua e risulta possibile depositare, per esempio, materiali le cui polveri sono cancerogene. [131]

6.8 Plasma ad arco semi-trasferito

La tecnologia ad *arco semi-trasferito* (PSTA) è stata mutuata dalle tecnologie di saldatura. Come si può notare in Fig. 23, l'impianto è un ibrido tra di quelli di tipo APS ad arco non trasferito e di quelli per saldatura o taglio ad arco trasferito.

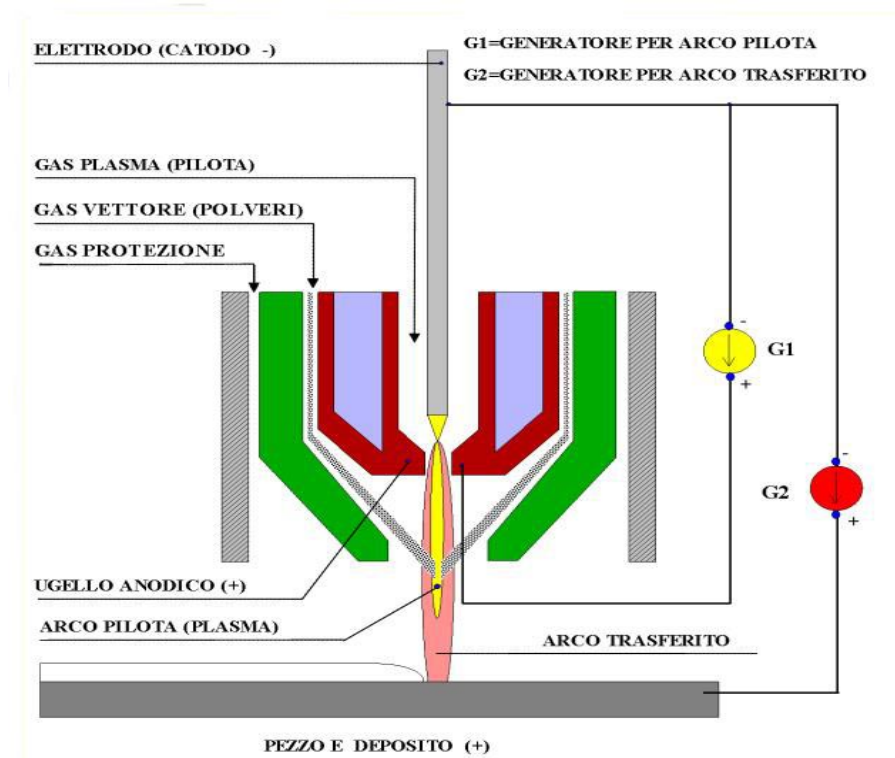


Figura 23

L'arco non trasferito, che scocca tra il catodo in tungsteno e l'ugello anodico, ha due funzioni principali:

- innescare e mantenere uno stato di plasma stabile
- fornire un primo riscaldamento alle polveri

L'arco trasferito è innescato direttamente per conduzione del getto di plasma e si stabilisce tra l'elettrodo di tungsteno ed il pezzo da rivestire. Ha la funzione primaria di creare e mantenere il bagno di fusione sul pezzo.

La presenza di due distinti generatori di corrente permette una regolazione molto fine dei parametri di spruzzatura, rendendo possibile il deposito di polveri con temperature di fusione superiori a quelle del materiale base. Questo deriva dal fatto che è possibile trasferire una parte di calore, necessario alla fusione delle polveri tramite l'arco non trasferito, che non interessa, se non in maniera

trascurabile, il materiale da rivestire. Il calore mancante viene poi fornito con l'arco trasferito, che termina il processo di fusione delle polveri e mantiene un film in fase liquida sul componente in rivestimento.

Questo procedimento è particolarmente adatto alla deposizione di riporti di elevati spessori, con polveri altofondenti, che debbano sostenere condizioni di lavoro con carichi e temperature particolarmente gravose, come i riporti in stellite sulle palette rotoriche di motori aeronautici o su valvole per grandi unità navali

Notevole risulta la sensibilità alla granulometria delle polveri: è richiesta una precisa messa a punto dei parametri di spruzzatura, per non incorrere in problemi di gocciolamento che degraderebbero la qualità del riporto. Per limitare al minimo questi inconvenienti, sono state individuate appropriate geometrie del diffusore delle polveri all'interno della torcia, giungendo persino all'uso di vibratori per facilitare lo scorrimento della polvere. [129,131]

6.9 Il Bond Coat

Non si possono ottenere risultati soddisfacenti se si deposita la barriera termica direttamente sulla superlega: occorre interporre uno strato di materiale che funzioni da ancorante. Le funzioni richieste all'ancorante sono molteplici. In primis, favorire l'adesione del rivestimento grazie ad una rugosità sufficientemente elevata; infatti, mentre la sabbiatura del materiale base difficilmente produce una rugosità $R_a > 6 \mu\text{m}$, un ancorante depositato per spruzzatura al plasma in aria ha tipicamente R_a intorno ai $10 \mu\text{m}$, ottimale per la successiva adesione del rivestimento ceramico.

Un altro compito del bond coat è quello di ridurre gli stress prodotti dai diversi coefficienti di dilatazione termica del materiale base e del rivestimento ceramico. L'ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con Ittrio ha un coefficiente di dilatazione di $10.9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, che è relativamente vicino a quello del materiale base (da circa $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a circa $20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ tra temperatura ambiente e 900°C). Nonostante questo, che è uno dei motivi per cui la zirconia è il materiale universalmente utilizzato per queste applicazioni, gli stress prodotti dal ciclaggio termico a cui i componenti sono soggetti, limitano la vita del rivestimento. E' quindi auspicabile che il coefficiente di dilatazione termica dell'ancorante abbia un valore intermedio tra quello del materiale base e quello del ceramico, anche se, dato che la sua composizione chimica è essenzialmente determinata da altre considerazioni, non è possibile una completa ottimizzazione di questo aspetto.

Un altro compito dell'ancorante è di proteggere dall'ossidazione e dalla corrosione il sottostante materiale base; infatti il rivestimento ceramico, sia a

causa delle sue porosità e microcricche, sia a causa dell'elevato coefficiente di diffusione dell'ossigeno nella Zirconia, non è in grado di proteggere il materiale base, la cui ossidazione e corrosione, oltre a costituire un danneggiamento del componente, porterebbe al rapido distacco del rivestimento stesso. È questa la funzione più critica dell'ancorante, quella che ne determina principalmente la composizione e che è attualmente oggetto del massimo sforzo di ricerca da parte dei produttori di polveri per rivestimenti e dei costruttori di turbine a gas.

L'ancorante deve inoltre essere ben compatibile con il materiale base, dato che l'interfaccia tra i due si troverà ad operare ad alta temperatura (900-950°C); l'interdiffusione può essere un fenomeno molto intenso se, per esempio, un elemento di cui il rivestimento deve essere ricco tende a migrare dentro il materiale base.

Da queste considerazioni segue che il rivestimento con funzione di ancorante deve essere una lega resistente all'ossidazione e alla corrosione, di composizione qualitativamente (ma non quantitativamente) simile a quella del materiale base, che a sua volta è già una lega a base nichel di discreta resistenza alla corrosione e ossidazione.

Per questa attività si è impiegato come bond coat il NI-171 (Ni 61, Co 23, Cr 17, Al 12.5, Y 0.5) in quanto rispondente a specifiche Pratt&Whitney (PWA 1365) [127].

Il materiale ceramico

Nell'ultima generazione di camere di combustione, le barriere termiche per le piastrelle sono realizzate con una deposizione di Zirconia parzialmente stabilizzata con Ittrio; tale barriera termica consente di mantenere la temperatura dei fumi di combustione a valori prossimi a 1500°C, limite quasi obbligato per motivi di emissioni nocive di NO_x nell'ambiente. L'utilizzo di barriere spesse permette alle piastrelle di rivestimento di raggiungere temperature più elevate; quando però lo spessore depositato supera 1.5 mm si hanno problemi di scheggiatura del rivestimento e di conseguenza la vita utile della barriera termica tende a diminuire.

I meccanismi di danneggiamento delle barriere termiche si possono dividere in tre categorie. La prima comprende quei meccanismi che non dipendono dal tempo, come ad esempio l'interferenza meccanica con altri materiali durante l'assemblaggio. La seconda categoria comprende i fenomeni dipendenti dal tempo: alcuni esempi sono l'ossidazione, il cambio di fase, la possibilità di avere depositi di combustione o infiltrazioni di acqua che possono danneggiare le piastrelle. La terza e ultima categoria fa capo a meccanismi di erosione; non è causa di danni catastrofici, ma provoca una diminuzione di spessore del

rivestimento. La Zirconia è comunque un materiale con buona resistenza all'erosione e la velocità dei gas nella camera di combustione non è molto elevata. La gamma di possibili polveri da depositare con tecnica plasma spray ha come base l'ossido di zirconio (ZrO_2) e come stabilizzanti di fase Y_2O_3 , MgO , CaO e CeO_2 ; questi materiali rappresentano un buon compromesso tra una bassa conducibilità termica ed un coefficiente di espansione termica il più possibile simile a quello del substrato. Al variare del tipo e della quantità di ossido impiegato per la stabilizzazione, si hanno quindi materiali che rispondono più o meno bene alle esigenze dell'applicazione.

Le prime applicazioni coronate da successo si sono avute negli anni '70 impiegando rivestimenti di Zirconia stabilizzata con magnesio nella percentuale del 25%, depositati per plasma spray in aria; il coating risultante è costituito dalla sola fase cubica che però costituisce una fase metastabile in quanto, per il sistema zirconia-magnesia, sotto i 1400°C le fasi stabili sono quelle monoclini o tetragonali. Quando i rivestimenti di zirconia stabilizzata con magnesio subiscono cicli termici tra temperatura ambiente e 1200°C , la loro diffusività termica aumenta progressivamente. Questo aumento è dovuto alla precipitazione dell'ossido aggiuntivo, che si separa dalla soluzione solida con la zirconia; la precipitazione di MgO dalla soluzione solida di ZrO_2 provoca l'aumento della conducibilità termica in quanto un ceramico formato da due fasi mostra sempre una conducibilità termica più elevata della corrispondente soluzione solida, specialmente quando una fase (in questo caso MgO) ha elevata conducibilità termica.

Un ulteriore effetto della precipitazione del Magnesio è dovuto al fatto che ad essa è associata una variazione di volume; questo produce microcricche subcritiche (non si propagano) nelle vicinanze del precipitato ed è quindi un effetto benefico. Infatti, buona parte della capacità di assorbire deformazione di un coating ceramico depositato per plasma spray è dovuta alla porosità e alle microcricche presenti, come risultato del rapido raffreddamento delle particelle spruzzate; la precipitazione del magnesio aumenta questa rete di microcricche e quindi migliora la capacità del coating di sopportare, senza staccarsi, i cicli termici cui è sottoposto il componente sul quale è depositato. L'effetto principale è, però, la perdita di stabilità di fase della Zirconia.

Per questo motivo si sono dovuti prendere in considerazione sistemi alternativi; tra questi i due che hanno goduto della massima attenzione sono Zirconia-Ittrio ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) e Zirconia-Ceria ($\text{ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_2$). Il primo sistema, in particolare, è quello oggi utilizzato pressoché universalmente.

A questo punto, per cercare di ottenere il miglior compromesso possibile tra la stabilità di fase e le proprietà di resistenza ai cicli termici, occorre prendere in

considerazione la percentuale di Ittrio utilizzata.

Nel diagramma di fase della zirconia parzialmente stabilizzata con Ittrio, rappresentato in *Fig. 24*, si può vedere che è necessario circa il 17% wt di Y_2O_3 per ottenere una piena stabilizzazione della struttura cubica, nell'intero campo di temperatura di nostro interesse. In pratica, però, la concentrazione più tipica va da 6 a 8% wt Y_2O_3 .

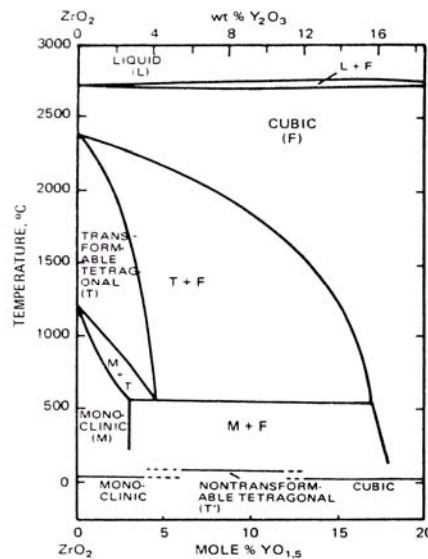


Figura 24

La Zirconia parzialmente stabilizzata con 8% di Ittrio è il coating con funzione di barriera termica che risulta preferibile per la maggior parte delle attuali applicazioni. La scelta del valore 8% di Ittrio si può sinteticamente spiegare come segue: con percentuali minori o uguali al 4%, il contenuto di fase monoclina del coating risulta elevato e il materiale non è sufficientemente stabilizzato; intorno al 6% di Ittrio è presente solo una traccia di fase monoclina, che è però ancora in grado di provocare una piccola variazione di volume quando il rivestimento viene riscaldato; con l'8% di Ittrio la stabilità di fase risulta essere sufficiente per applicazioni a temperatura fino a 1200-1300°C; per contenuti di Ittrio superiori si ha una progressiva diminuzione della resistenza a frattura del coating.

La differenza di espansione termica fra il metallo base e il rivestimento ceramico è un parametro essenziale per il comportamento dei componenti sotto l'effetto di temperature elevate.

L'espansione termica nel ceramico è inferiore a quella del metallo base, di conseguenza il rivestimento ceramico è soggetto a tensione durante il riscaldamento; il ceramico deve quindi avere porosità elevata.

Il grado di porosità entra in gioco anche per quanto riguarda la conducibilità termica. Più il valore di conducibilità è basso, maggiore è l'efficienza del rivestimento usata quale barriera termica. I materiali con porosità e microcricche,

quali quelli ottenuti spruzzando con tecnica al plasma spray in aria, sono permeabili alla fase gassosa; di conseguenza il rivestimento ceramico non è in grado di proteggere il sottostante metallo e come si è già detto parlando dell'ancorante; e delle sue funzioni, la protezione da ossidazione e corrosione è assicurata dalla formazione sulla superficie dell'ancorante di uno strato compatto di ossido di alluminio. Tale ossido induce però degli stress nel sistema ancorante/barriera termica e la sua crescita oltre certi spessori (in letteratura si dice 15 μm) è una delle principali cause di degrado e distacco delle barriere termiche [128,129,130,131,132].

6.10 Conclusioni

Per realizzare rivestimenti antiusura o per termo-isolamento è possibile utilizzare molte tipologie d'impianto. Ognuna di queste ha sviluppato certe caratteristiche particolari, che la rendono preferenziale per alcune tipologie d'applicazione. Sicuramente il Plasma spray in aria è la più adatta per la deposizione di barriere termiche. I motivi che ne decretano la leadership sono molteplici e spaziano dalla possibilità di utilizzare materiali caratterizzati da punti di fusione particolarmente elevati, al costo di acquisto, gestione e manutenzione dell'impianto che risulta relativamente modesto. Certamente questo tipo d'impianto è adatto ad un uso su grande scala, mentre per applicazioni più specialistiche o che richiedano standard qualitativi molto elevati, la deposizione con tecniche sotto vuoto o in atmosfera controllata è da preferirsi. Certamente, per quelle applicazioni che tendono a privilegiare l'economia e la facilità d'uso, o richiedono alti livelli di adesione con il substrato la tecnica plasma spray non è da considerarsi utilizzabile. [131]

Capitolo Settimo

CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DEL COMPORTAMENTO AD OSSIDAZIONE AD ALTA TEMPERATURA DI ALCUNI MATERIALI TIPO

7.1 Materiali impiegati

Sono stati esaminati tre acciai inossidabili austenitici e due superleghe, le cui composizioni, individuate dall'analisi dei campioni tal quali, sono riportate in tabella 7.1.1.

Materiali	Composizione (% in peso)								
	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Al	Ti	V	S
AISI 304	70,3	19,2	8,2	*	1,9				*
AISI 321	70,4	18,3	8,9	*	1,1		*		*
AISI 310	52,2	25,4	19,4	*	2,3			*	
Alloy 600	8,2	16,2	74,8	*		*	*		
Alloy 800H	47	21,8	30,3	*		*	*		

Tabella 7.1.1 – Composizione (% in peso) dei materiali sottoposti alla prova di ossidazione isoterma

* = elemento presente in quantità inferiore all'1%

L'acciaio AISI 304 è stato scelto come materiale di riferimento. L'acciaio AISI ha una composizione molto simile a quella dell'acciaio AISI 304, ma differisce per la presenza di Ti, elemento aggiunto per migliorare la saldabilità dell'acciaio.

La massima temperatura di esercizio in continuo per questi due acciai è indicata essere 925°C [133]; entrambi sono stati testati anche a 950°C per studiarne la resistenza ad ossidazione in eventuali condizioni di esercizio estreme.

L'acciaio AISI 310 e le superleghe alloy 600 e alloy 800H sono stati selezionati in quanto materiali adatti ad un impiego a temperature più alte rispetto a quelle degli acciai AISI 304 e 321. [135]

7.2 Prove di ossidazione in aria

I materiali candidati sono stati sottoposti a prove di ossidazione isoterma ad alta temperatura. Le temperature di prova scelte sono state 750°C e 950°C.

La durata complessiva della prova di ossidazione è stata di 1000 ore; fermate intermedie sono state effettuate anche dopo 100 e 500 ore per seguire l'evoluzione dell'attacco ossidativo sui materiali.

Le prove di ossidazione isoterma sono state realizzate nei laboratori dell'ENEA a Faenza; ad Ansaldo Ricerche sono stati consegnati i provini dei materiali tal quali e dopo la prova di ossidazione. [135]

7.3 Procedure sperimentali

I campioni, dopo la prova di ossidazione, sono stati ricoperti di nichel per via chimica, al fine di proteggere la scaglia superficiale dalle successive operazioni di preparazione dei campioni.

Dopo la nichelatura i campioni sono stati sezionati secondo un piano perpendicolare al loro spessore. Dopo l'inglobatura a caldo in resina conduttrice, queste sezioni sono state preparate per l'osservazione metallografica.

La caratterizzazione della scaglia superficiale è stata eseguita sui campioni non attaccati mediante microscopia ottica, analisi di immagine, microscopia elettronica a scansione e microanalisi EDS.

Successivamente i materiali sono stati attaccati con il reattivo di Groesbeck, con il reattivo di Kalling waterless oppure per via elettrochimica con una soluzione acquosa di acido ossalico. Le composizioni degli attacchi metallografici sono riportate in tabella 7.3.1.

Le analisi microstrutturali sono state eseguite con stesse le tecniche di indagine precedentemente elencate. [135]

Attacco metallografico	Composizione	Voltaggio
Reattivo di Groesbeck	4 g KMnO_4 4 g NaOH 100 H_2O	
Reattivo di Kalling waterless	5 g CuCl_2 100 ml HCl 100 ml alcool etilico	
Elettrolitico	10 g acido ossalico 100 H_2O	6V

Tabella 7.3.1: Attacchi metallografici utilizzati

7.4 Caratterizzazione microstrutturale degli acciai inossidabili e delle superleghe prima della prova di ossidazione

Acciaio inossidabile AISI 304

Questo materiale è stato analizzato sia senza attacco metallografico, sia dopo attacco per via elettrolitica con una soluzione di acido ossalico al 10%. La sua microstruttura è costituita da austenite, in grani poligonali (fig. 7.4.1), e da ferrite δ , i cui grani sono allungati nella direzione di laminazione (fig. 7.4.2).

La composizione generale di questo acciaio è indicata in tabella 7.1.1; la composizione media della zona sub-superficiale dell'acciaio (tabella 7.4.1) coincide con quella generale. In tabella 7.4.1 sono anche riportate le composizioni medie del grano austenitico e di quello ferritico. Ovviamente la ferrite δ risulta più ricca in cromo e più povera in nichel rispetto all'austenite.

Nella micrografia ottica di fig. 7.4.3 è mostrata la sezione della superficie dell'acciaio senza attacco. Il suo profilo presenta delle irregolarità. [135]

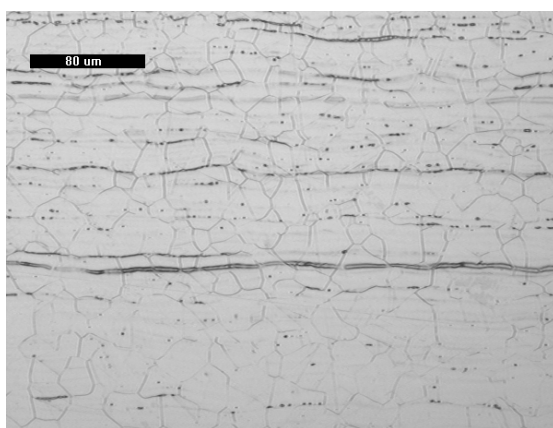


Fig. 7.4.1-MO x200: sezione AISI 304 Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.

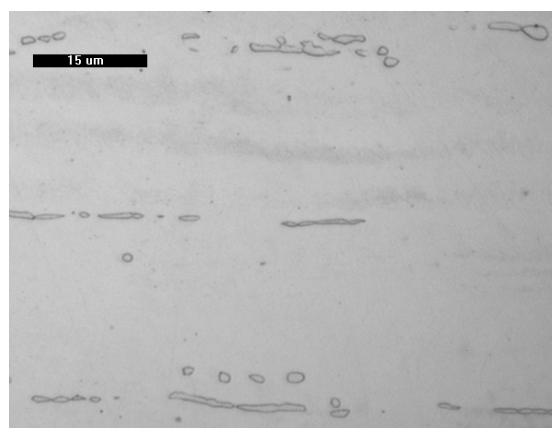


Fig. 7.4.2-MO x1000: sezione AISI 304 Stato di fornitura, particolare di ferrite δ

	Composizione media (% in peso)				
	Fe	Cr	Ni	Si	Mn
Zona sub-superficiale	70	19	8	<1	2
Austenite	69	20	7	1	2
Ferrite δ	67	26	4	1	1

Tabella 7.4.1 – Composizione media (% in peso) della zona sub-superficiale, dell'austenite e della ferrite δ nell'acciaio inossidabile AISI 304

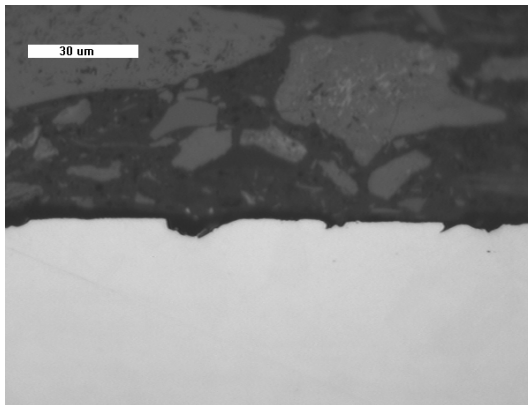


Fig. 7.4.3-MO x500: sezione AISI 304
Stato di fornitura, senza attacco
metallografico.

Acciaio inossidabile AISI 321

Questo materiale è stato analizzato sia senza attacco metallografico, sia dopo attacco per via elettrolitica con una soluzione di acido ossalico al 10%. Nella sua microstruttura, visibile in fig. 7.4.4 e 7.4.5, sono stati identificati austenite, in grani poligonali più piccoli rispetto a quelli dell'acciaio 304, ferrite δ , i cui grani sono allungati nella direzione di laminazione e nitruri di Ti, distinguibili per il loro particolare aspetto. Nella mappa rX di fig. 7.4.6, è mostrata la composizione di uno di questi precipitati.

La composizione generale dell'acciaio AISI 321 è indicata in tabella 7.1.1; in tabella 7.4.2 sono riportate la composizione media della zona sub-superficiale dell'acciaio, dell'austenite e della ferrite δ . La ferrite δ contiene una maggiore quantità di cromo e una minore di nichel rispetto all'austenite. [135]

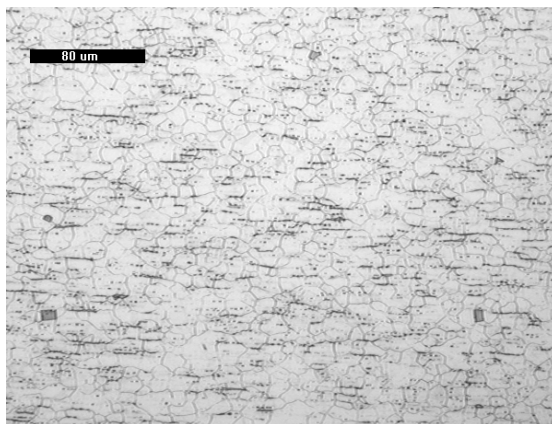


Fig. 7.4.4-MO x200: sezione AISI 321 Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.



Fig. 7.4.5-MO x500: sezione AISI 321 Stato di fornitura, particolare di ferrite δ e nitruri di Ti.

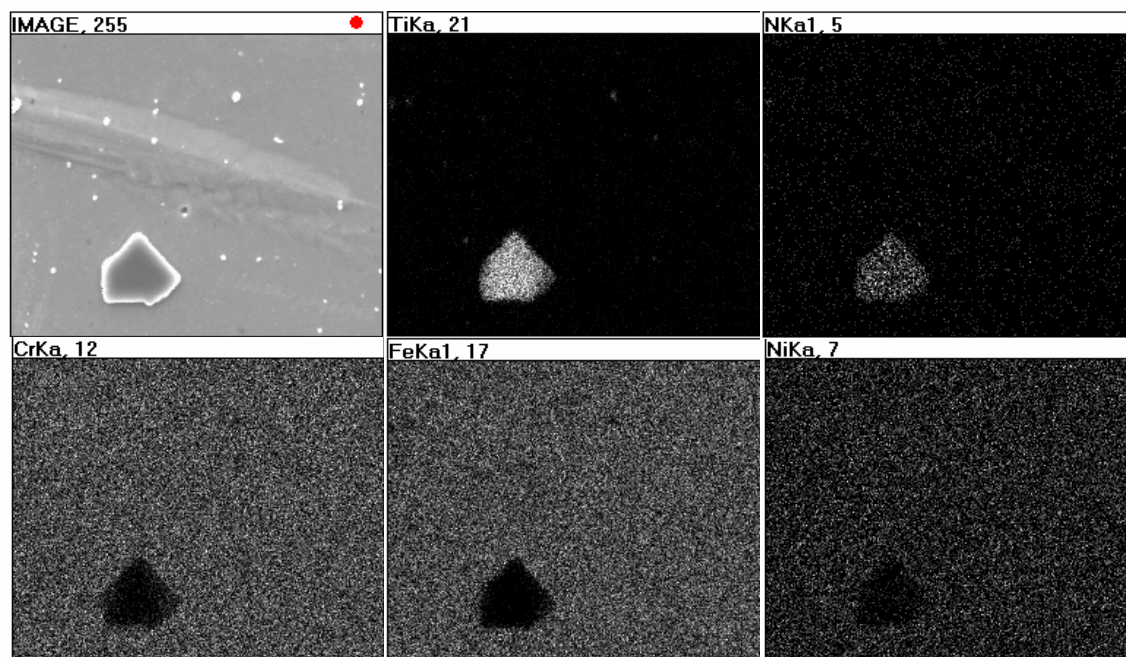


Fig. 7.4.6-Micrografia SEM-SE x3500: sezione AISI 321 Stato di fornitura, nitruro di Ti.

	Composizione media (% in peso)					
	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Ti
Zona sub-superficiale	71	18	9	<1	1	<1
Austenite	70	18	10	2	1	<1
Ferrite δ	69	25	5	2	1	<1

Tabella 7.4.2 – Composizione media (% in peso) della zona sub-superficiale, dell'austenite e della ferrite δ nell'acciaio inossidabile AISI 321

In fig. 7.4.7 è mostrata la sezione della superficie dell'acciaio senza attacco: il suo profilo è irregolare.

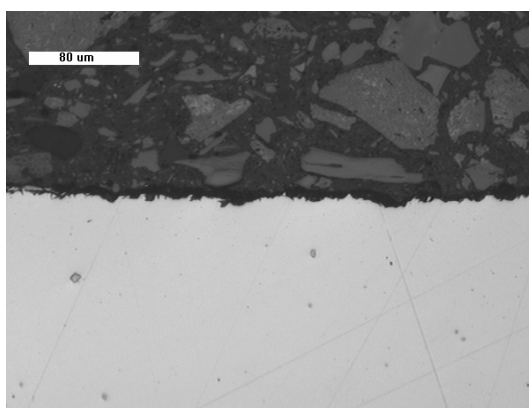


Fig. 7.4.7-MO x200: sezione AISI 321 Stato di fornitura, senza attacco metallografico.

Acciaio inossidabile AISI 310

La microstruttura dell'acciaio inossidabile AISI 310 è costituita da austenite e da carburi precipitati ai giunti dei grani, come visibile in fig. 7.4.8. Questi sono stati evidenziati attaccando il campione con il reattivo di Groesbeck.

Il materiale è stato osservato anche senza attacco metallografico: in fig. 7.4.9 e 7.4.10 sono mostrate le irregolarità del profilo superficiale. [135]

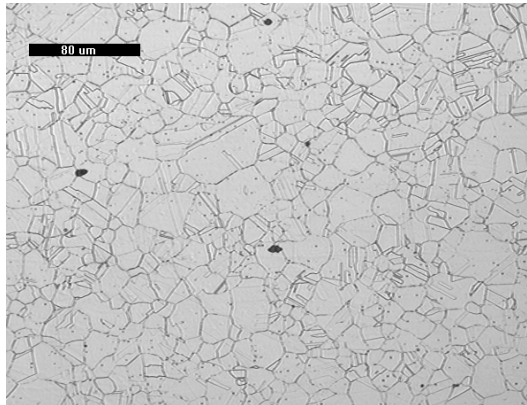


Fig. 7.4.8-MO x200: sezione AISI 310 Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco con il reattivo di Groesbeck.

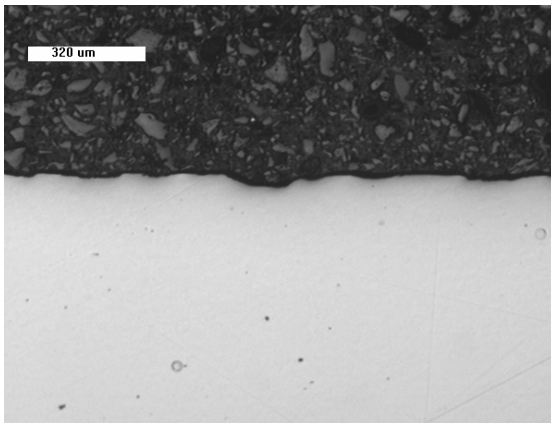


Fig. 7.4.9-MO x50: sezione AISI 310 Stato di fornitura, senza attacco metallografico.

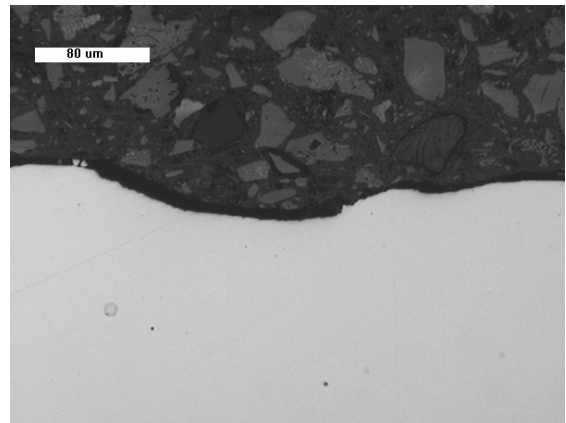


Fig. 7.4.10-MO x200: sezione AISI 310 Stato di fornitura, senza attacco metallografico.

La composizione generale dell'acciaio AISI 310 è indicata in tabella 7.1.1; in tabella 7.4.3 è riportata la composizione media della zona sub-superficiale dell'acciaio, la quale risulta invariata rispetto a quella generale.

	Composizione media (% in peso)					
	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	V
Zona sub-superficiale	52	25	19	<1	2	<1

Tabella 7.4.3 – Composizione media (% in peso) della zona sub-superficiale dell'acciaio inossidabile AISI 310

Alloy 600

Nella microstruttura della superlega Alloy 600 (fig. 7.4.11 e 7.4.12) sono stati identificati l'austenite, i nitruri di Ti e carburi precipitati al bordo grano austenitico; inoltre è presente una bandosità, con l'orientamento della direzione di laminazione, dovuta alla segregazione di carburi. È stato osservato il profilo superficiale prima e dopo attacco (attacco elettrolitico con acido ossalico), il quale è mostrato in fig. 7.4.13 e 7.4.14. [135]

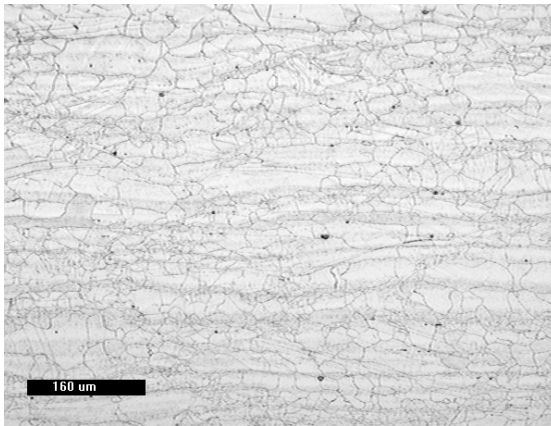


Fig. 7.4.11-MO x100: sezione Alloy 600 Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.



Fig. 7.4.12-MO x200: sezione Alloy 600 Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.

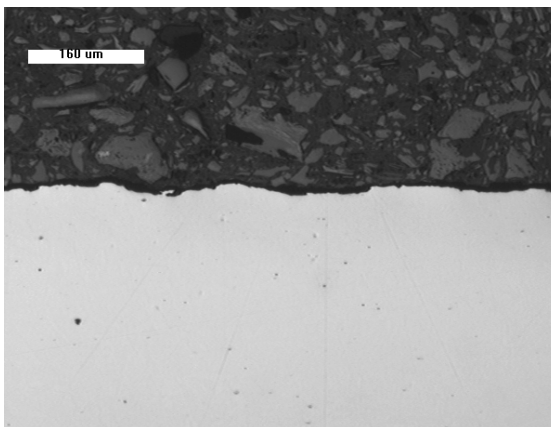


Fig. 7.13-MO x100: sezione Alloy 600 Stato di fornitura, senza attacco metallografico.

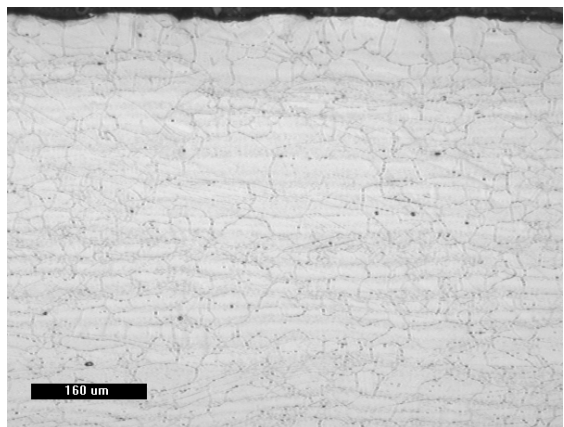


Fig. 7.14-MO x100: sezione Alloy 600 Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.

La composizione generale dell'Alloy 600 è indicata in tabella 7.1.1 e in tabella 7.4.4 è riportata quella relativa alla zona sub-superficiale dell'acciaio, la quale risulta invariata rispetto a quella generale.

	Composizione media (% in peso)					
	Fe	Cr	Ni	Si	Ti	Al
Zona sub-superficiale	8	16	75	<1	<1	<1

Tabella 7.4.4 – Composizione media (% in peso) della zona sub-superficiale della superlega Alloy 600

Alloy 800H

La microstruttura della superlega Alloy 800H è costituita da austenite, nitruri di Ti e carburi precipitati a bordo grano. Le dimensioni del grano austenitico sono molto più grandi rispetto a quelle dei materiali precedentemente descritti (fig. 7.15 e 7.4.16). [135]

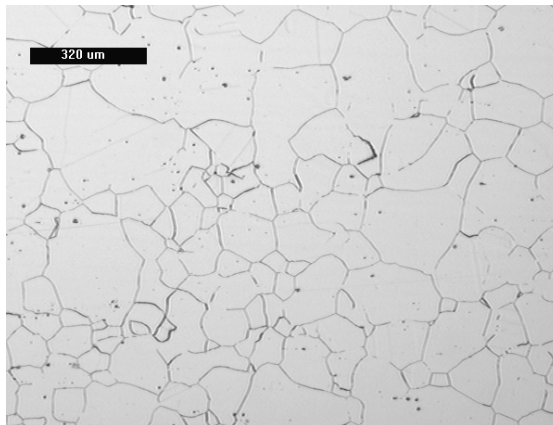


Fig. 7.4.15-MO x50: sezione Alloy 800H Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.

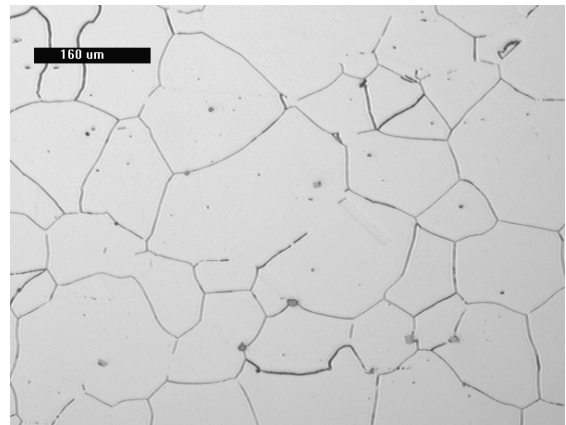


Fig. 7.4.16-MO x100: sezione Alloy 800H Stato di fornitura, microstruttura dopo attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%.

La composizione della zona sub-superficiale della lega Alloy 800H è riportata in tabella 7.4.6: essa coincide con la composizione generale, indicata in tabella 7.1.1

	Composizione media (% in peso)					
	Fe	Cr	Ni	Si	Ti	Al
Zona sub-superficiale	47	21	30	<1	<1	<1

Tabella 7.4.6 – Composizione media (% in peso) della zona sub-superficiale della superlega Alloy 800H

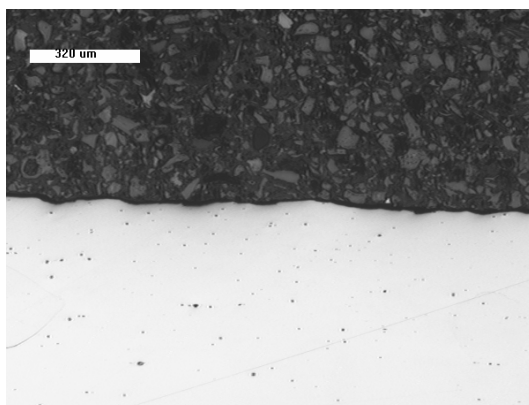


Fig. 7.4.17-MO x50: sezione Alloy 800H Stato di fornitura, senza attacco metallografico.

7.5 Caratterizzazione microstrutturale degli acciai inossidabili e delle superleghe dopo la prova di ossidazione a 750°C

Sono stati esaminati i vari materiali dopo permanenza in forno a 750°C per 100, 500 e 1000 ore ed è stata valutata l'influenza della temperatura e del tempo sulla loro microstruttura. [135]

Acciaio inossidabile AISI 304

Questo materiale è stato analizzato dopo attacco elettrolitico con una soluzione di acido ossalico al 10%. Per qualsiasi tempo di permanenza, la sua microstruttura è costituita da austenite, in grani poligonali, a bordi dei quali sono precipitati dei carburi. Non è stato riscontrato nessun accrescimento del grano austenitico in funzione del tempo. I grani di ferrite δ hanno mantenuto la stessa morfologia che presentavano nel materiale non testato, ma la quantità di questa fase tende a decrescere aumentando il tempo di permanenza ad alta temperatura. Nelle micrografie ottiche da fig. 7.5.1 a fig. 7.5.5 è visibile la microstruttura di questo acciaio in funzione dei tempi di esposizione. [135]

Acciaio inossidabile AISI 321

Questo materiale è stato analizzato dopo attacco elettrolitico con una soluzione di acido ossalico al 10%. La microstruttura di questo acciaio rimane la stessa con l'aumento del tempo di prova: è costituita da austenite, il cui grano mantiene le stesse dimensioni, da ferrite δ e da nitruri di Ti. Essa è mostrata nelle fig. 7.5.6, 7.5.7, 7.5.9 e 7.5.10 in funzione del tempo. Alcuni grani di ferrite δ sono stati asportati a causa del severo attacco, necessario per evidenziare il grano austenitico. Dopo 500 ore sono stati individuati finissimi carburi, visibili ad alto ingrandimento (fig. 7.5.8). [135]

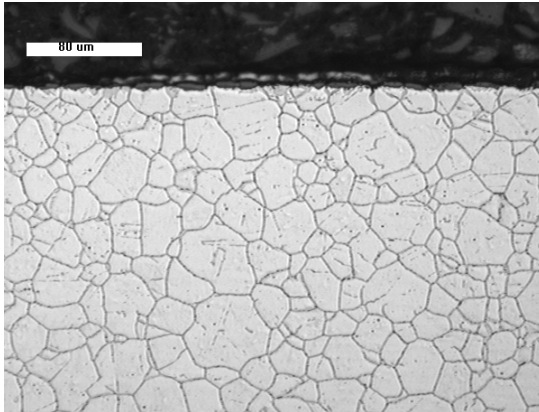


Fig. 7.5.1-MO x200: sezione AISI 304 dopo 100 ore.

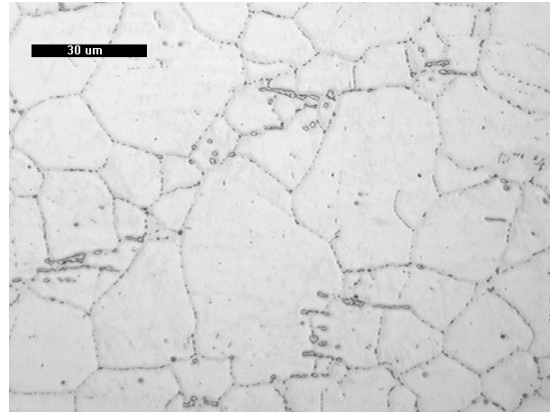


Fig. 7.5.2-MO x500: sezione AISI 304 dopo 100 ore.

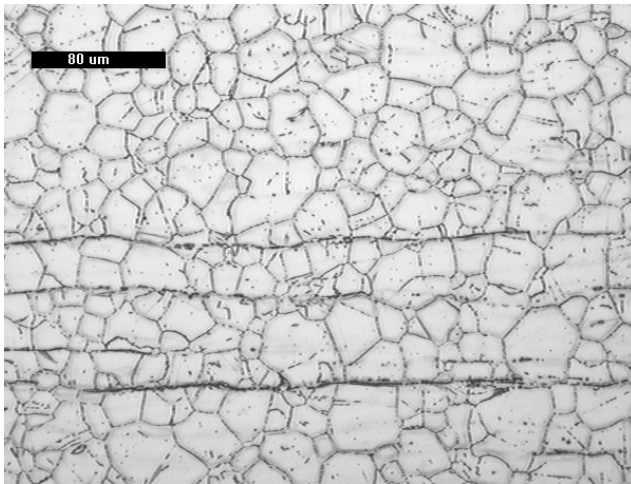


Fig. 7.5.3-MO x200: sezione AISI 304 dopo 500 ore.

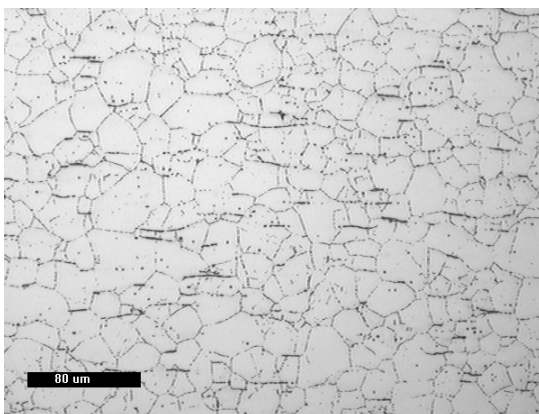


Fig. 7.5.4-MO x200: sezione AISI 304 dopo 1000 ore.

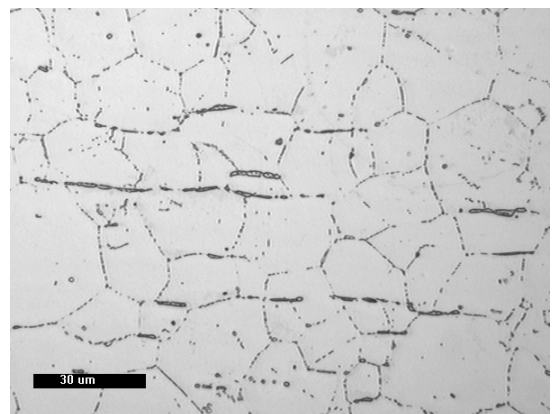


Fig. 7.5.5-MO x500: sezione AISI 304 dopo 1000 ore.

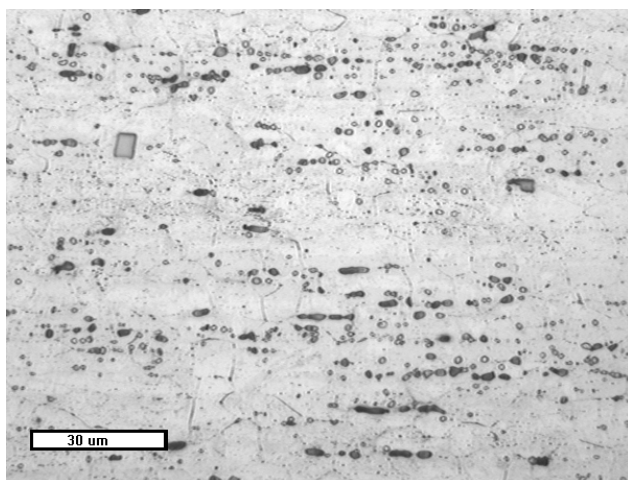


Fig. 7.5.6-MO x500: sezione AISI 321 dopo 100 ore.

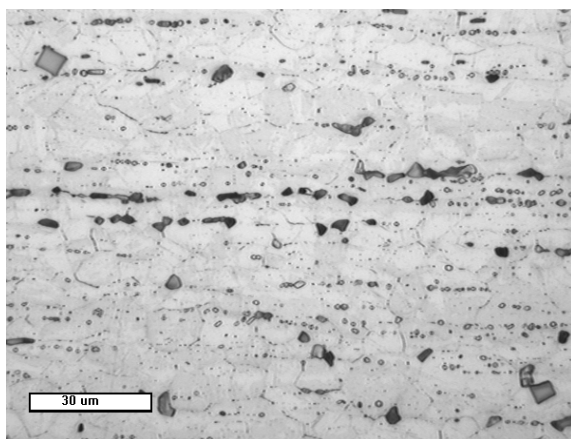


Fig. 7.5.7-MO x500: sezione AISI 321 dopo 500 ore.

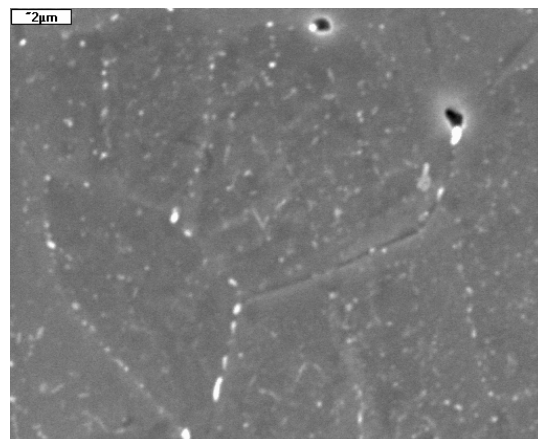


Fig. 7.5.8-SEM-SE x7500: sezione AISI 321 dopo 500 ore.

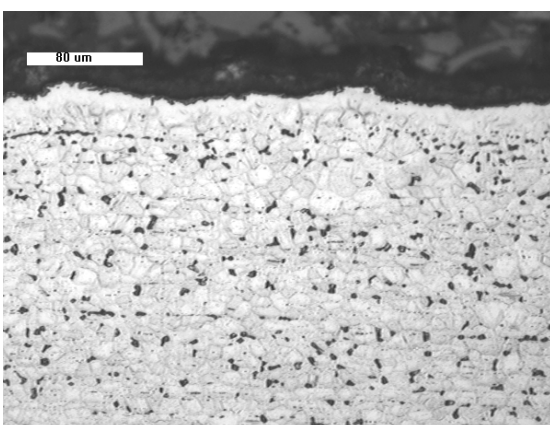


Fig. 7.5.9-MO x200: sezione AISI 321 dopo 1000 ore.

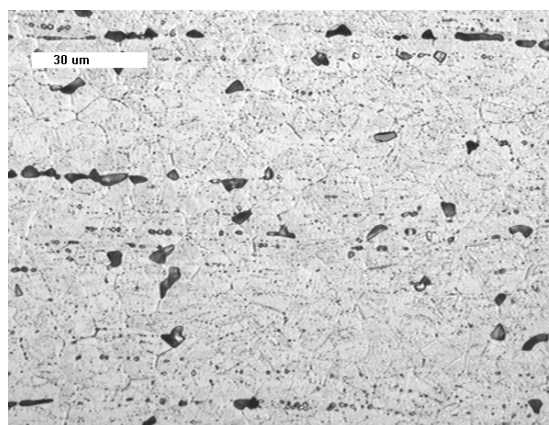


Fig. 7.5.10- MO x500: sezione AISI 321 dopo 1000 ore.

Acciaio inossidabile AISI 310

Questo acciaio è stato attaccato con il reattivo di reattivo di Groesbeck. Nella microstruttura già dopo 100 ore di permanenza a 750°C avviene la precipitazione di carburi e fase σ , la quale inizia in zone al di sotto della superficie (fig. 7.5.11 e 7.5.12). Dopo 500 ore il bordo del grano austenitico non è più chiaramente distinguibile essendo sia il bordo grano, sia l'interno del grano interessati da un'estesa precipitazione di queste fasi in tutto lo spessore del campione. Nelle fig. 7.5.13 è mostrata la parte superficiale del campione, mentre nelle fig. 7.5.14 e 7.5.15 la parte centrale; la fig. 7.5.16 rappresenta un particolare delle fasi precipitate: quella indicata con il marker giallo è un grano di fase σ . Questa fase è caratterizzata da un notevole arricchimento in Cr, in Si e Mn, le cui quantità sono circa 1% in peso. Nella matrice austenitica il contenuto in Ni (20-22%) è maggiore e le percentuali di Si e Mn rimangono al di sotto dell'1%; le quantità di Cr e Fe variano in funzione del punto di analisi. [135]

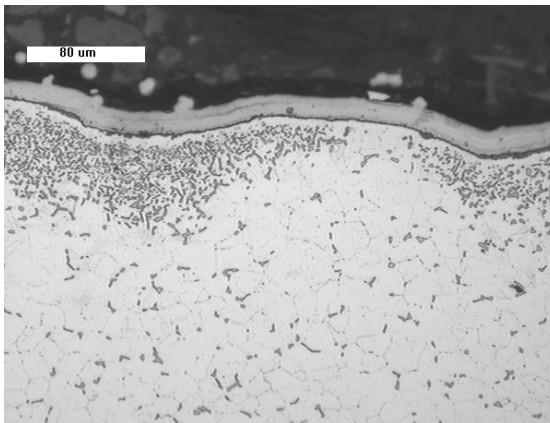


Fig. 7.5.11-MO x200: sezione AISI 310 dopo 100 ore, zona superficiale.

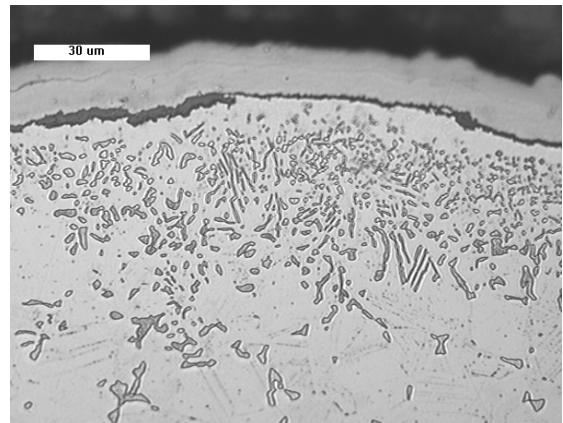


Fig. 7.5.12-MO x500: sezione AISI 310 dopo 100 ore, zona superficiale.

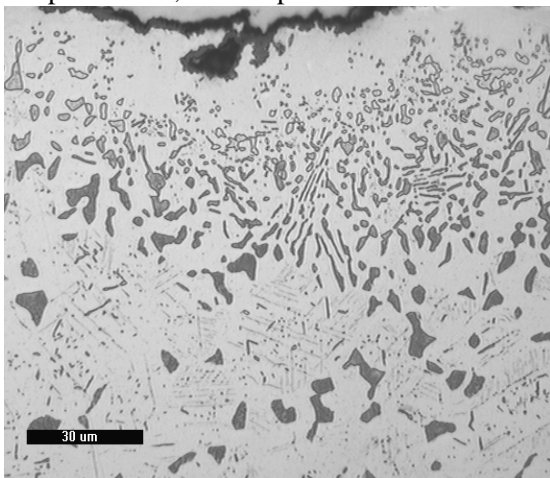


Fig. 7.5.13-MO x500: sezione AISI 310 dopo 500 ore, zona superficiale.

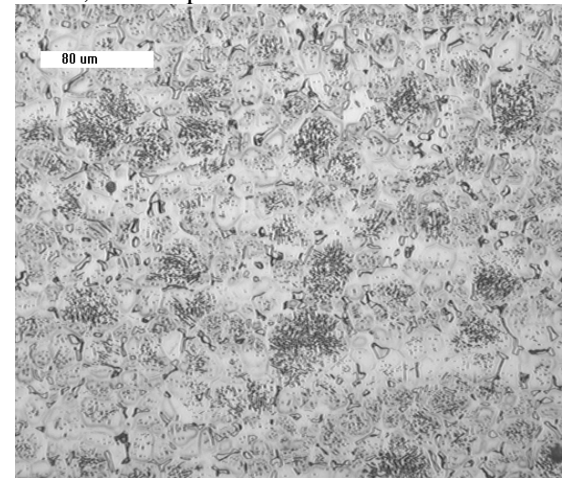


Fig. 7.5.14-MO x200: sezione AISI 310 dopo 500 ore, centro del campione.

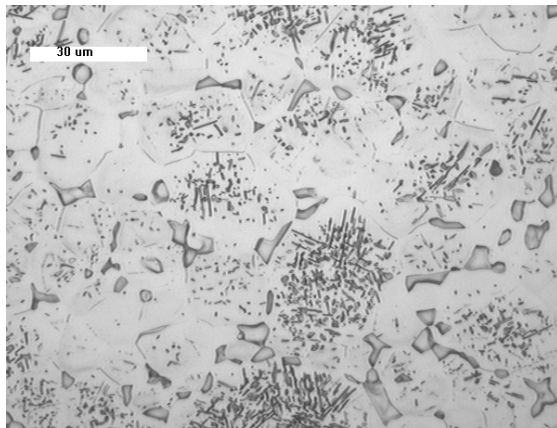


Fig. 7.5.15-MO x500: sezione AISI 310 dopo 500 ore, centro del campione.

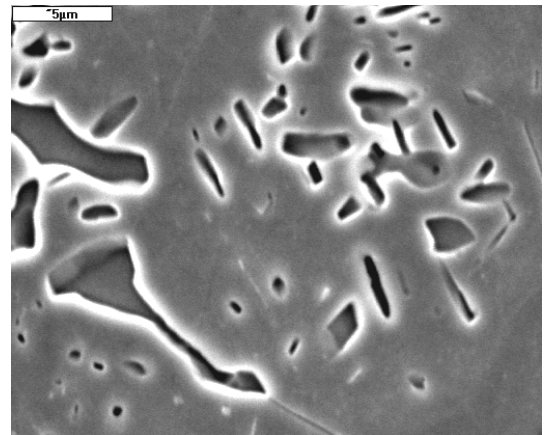


Fig. 7.5.16- SEM-SE x5000: sezione AISI 310 dopo 500 ore

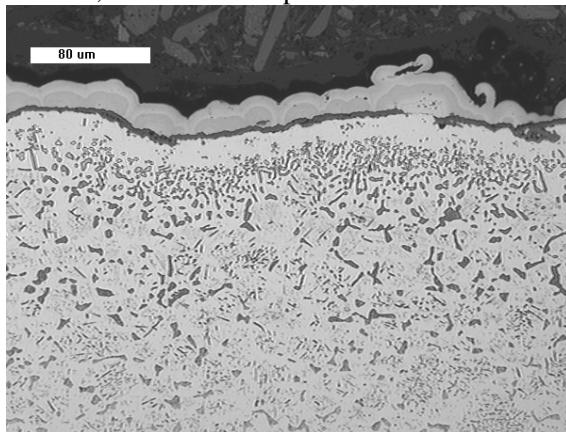


Fig. 7.5.17-MO x200: sezione AISI 310 dopo 1000 ore, superficie del campione.



Fig. 7.5.18- MO x500: sezione AISI 310 dopo 1000 ore, superficie del campione

In fig. 7.5.19 sono riportate le composizioni medie di queste fasi, rilevate nell'acciaio AISI 310 dopo 500 ore.

L'entità della precipitazione tende ad aumentare con il tempo di esposizione.

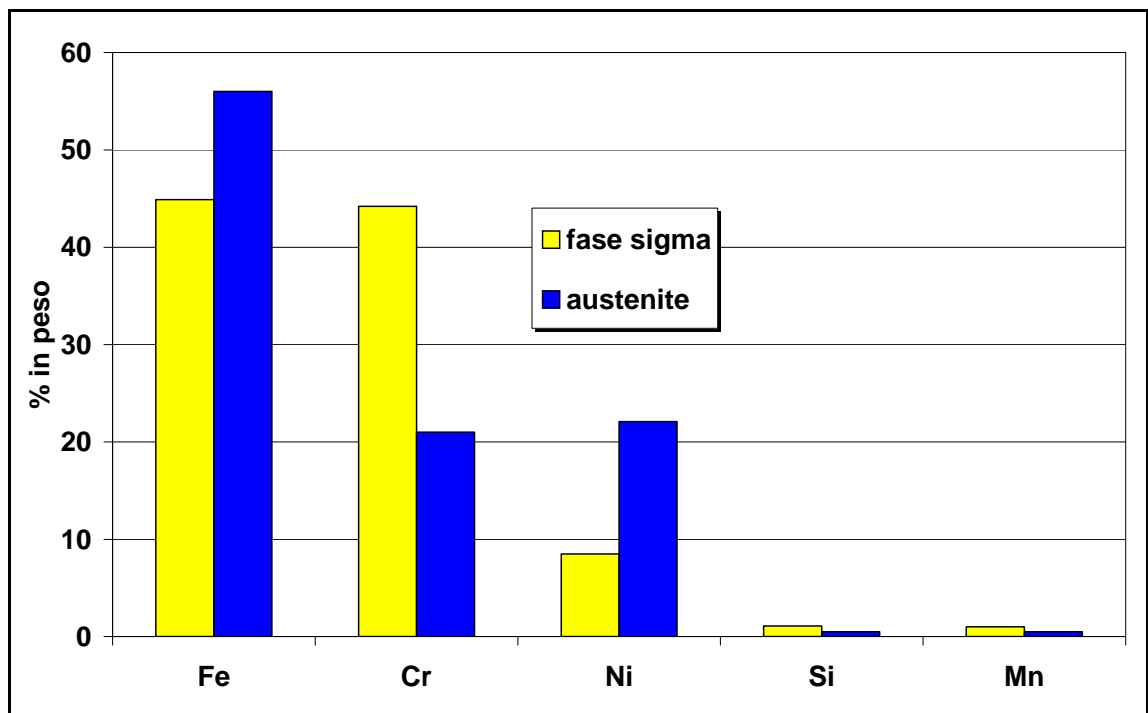


Fig. 7.5.19 - composizioni medie (% in peso) della fase σ e dell'austenite, rilevate nell'acciaio AISI 310 dopo 500 ore.

Alloy 600

La microstruttura della lega 600 (attaccata con acido ossalico al 10%) è caratterizzata da grani austenitici orientati secondo la direzione di laminazione, da nitruri di Ti e da carburi precipitati a bordo grano e raggruppati in bande parallele alla direzione di laminazione. Il soggiorno a 750°C fino a 1000 ore non ha eliminato questa bandosità, né ha provocato un ingrossamento delle dimensioni del grano austenitico.

Nelle micrografie successive è mostrata la microstruttura della lega in funzione del tempo di esposizione; le fig. 7.5.23 e 7.5.24 sono dei particolari dei carburi. [135]



Fig. 7.5.20-MO x200: sezione Alloy 600 dopo 100 ore.

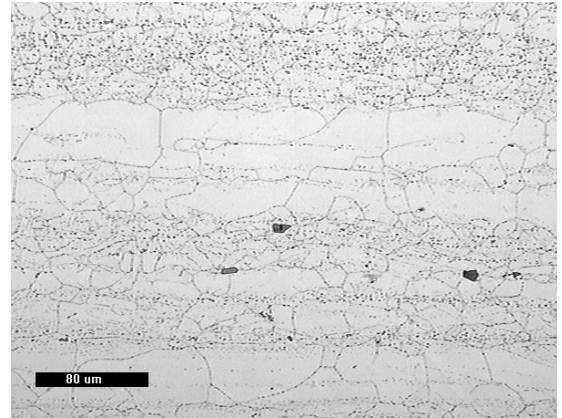


Fig. 7.5.21- MO x200: sezione Alloy 600 dopo 500 ore.

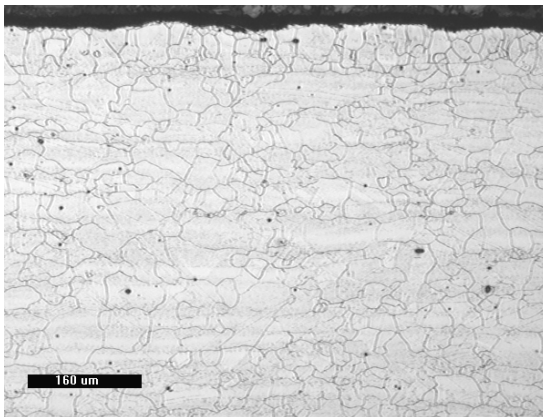


Fig. 7.5.22-MO x100: sezione Alloy 600 dopo 1000 ore.

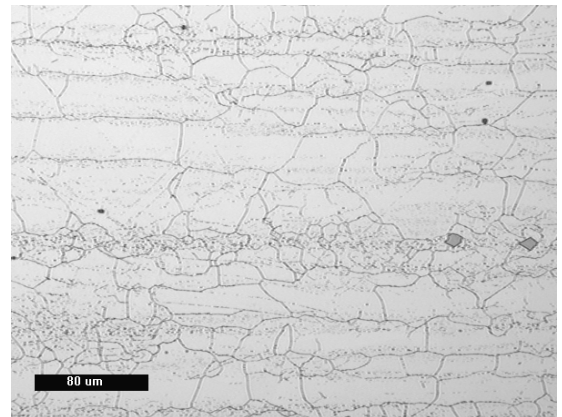


Fig. 7.5.23- MO x200: sezione Alloy 600 dopo 1000 ore.

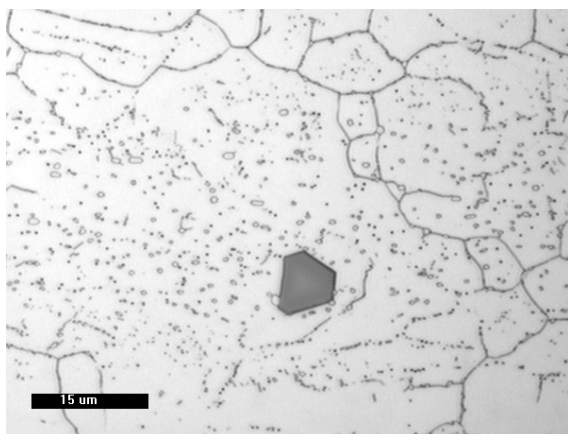


Fig. 7.5.24-MO x1000: sezione Alloy 600 dopo 1000 ore.

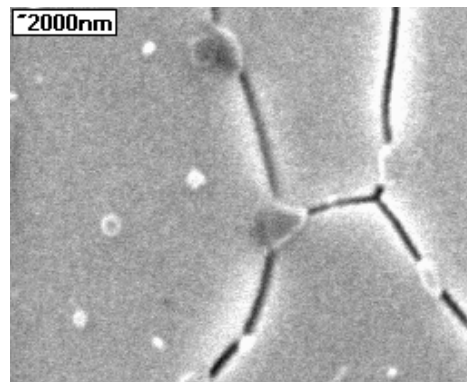


Fig. 7.5.25- SEM-SE x15000: sezione Alloy 600 dopo 1000 ore.

Alloy 800H

Dopo qualsiasi tempo di permanenza a 750°C nella microstruttura (evidenziata sia con il reattivo di Kalling, sia con l'attacco elettrolitico con acido ossalico al 10%) sono state individuate le stesse fasi, già identificate nel materiale non testato: una matrice austenitica, nitruri di Ti e carburi precipitati a bordo grano. Le dimensioni del grano austenitico non sono state modificate dall'aumentare del tempo di permanenza ad alta temperatura. Nelle fig. 7.5.26, 7.5.27 e 7.5.28 è mostrata la microstruttura di questa lega in funzione del tempo di prova. [135]

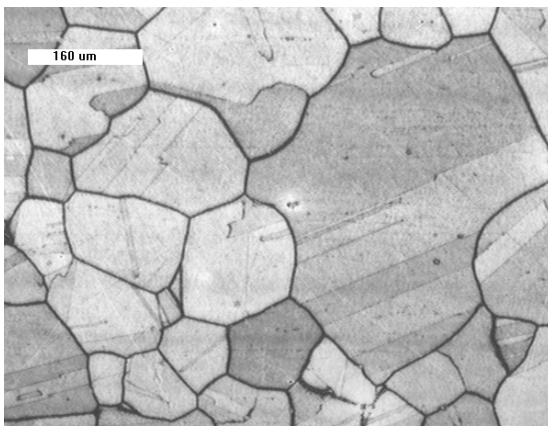


Fig. 7.5.26-MO x100: sezione Alloy 800H dopo 100 ore.

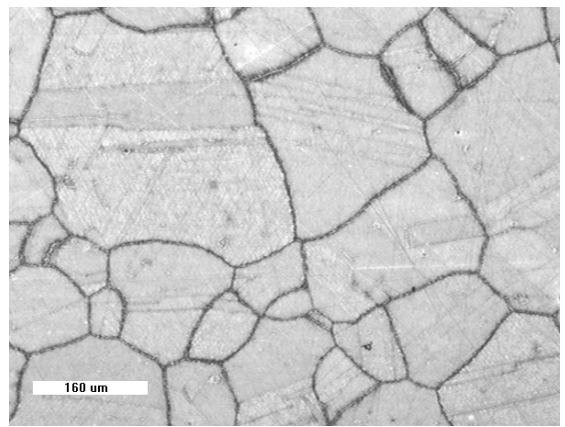


Fig. 7.5.27- MO x100: sezione Alloy 800H dopo 500 ore.

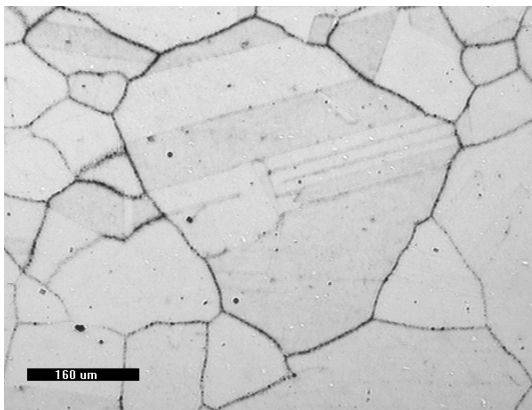


Fig. 7.5.28-MO x100: sezione Alloy 800H dopo 1000 ore.

7.6 Caratterizzazione microstrutturale degli acciai inossidabili e delle superleghe dopo la prova di ossidazione a 950°C

Sono stati esaminati i vari materiali dopo permanenza in forno a 950°C per 100, 500 e 1000 ore ed è stata valutata l'influenza della temperatura e del tempo sulla loro microstruttura. [135]

Acciaio inossidabile AISI 304

Questo materiale è stato analizzato dopo attacco elettrolitico con una soluzione di acido ossalico al 10%. Per qualsiasi tempo di permanenza, nella sua microstruttura sono stati identificati austenite e carburi a bordo grano. Rispetto alla microstruttura dell'acciaio dopo il soggiorno a 750°C, i grani di ferrite δ sono completamente scomparsi e l'entità di precipitazione dei carburi è molto più contenuta. Il grano austenitico è notevolmente aumentato rispetto a quello del materiale non testato e testato a 750°C.

Nelle micrografie ottiche da fig. 7.6.1 a fig. 7.6.5 è visibile la microstruttura di questo acciaio in funzione dei tempi di esposizione. [135]

Acciaio inossidabile AISI 321

La microstruttura di questo acciaio è caratterizzata dalla presenza di austenite e di nitruri di Ti. Si nota una forte tendenza alla crescita del grano austenitico con l'aumento del tempo di permanenza, iniziando da sotto la superficie fino ad estendersi in tutto lo spessore dopo 1000 ore. Le micrografie ottiche di fig. 7.6.6, 7.6.7, 7.6.8, 7.6.9 e 7.6.10 mostrano la microstruttura dopo attacco elettrolitico con una soluzione di acido ossalico al 10%. [135]

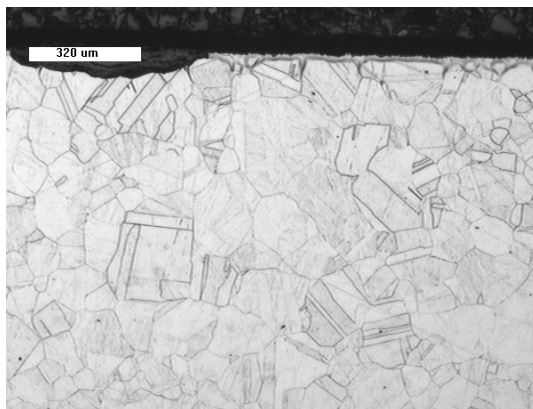


Fig. 7.6.1-MO x50: sezione AISI 304 dopo 100 ore.

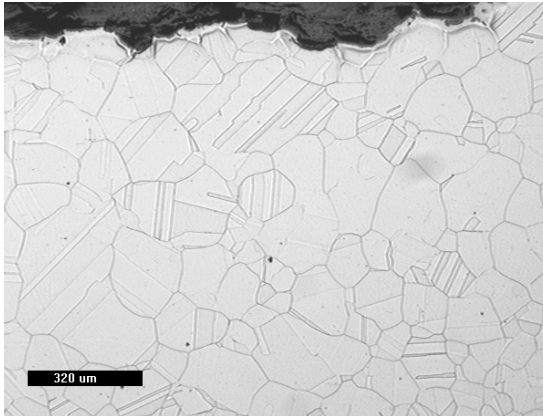


Fig. 7.6.2-MO x50: sezione AISI 304 dopo 500 ore.

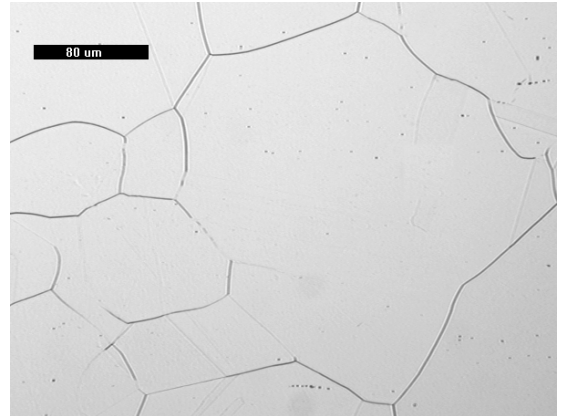


Fig. 7.6.3-MO x200: sezione AISI 304 dopo 500 ore.

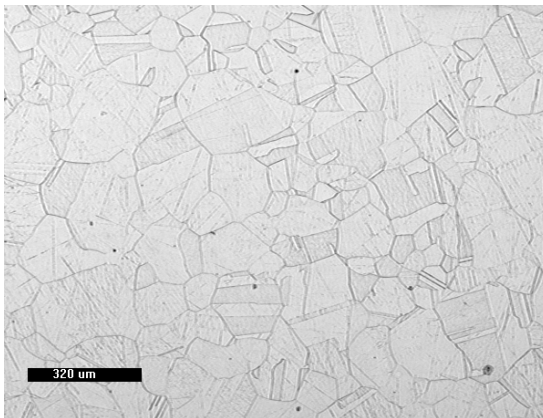


Fig. 7.6.4-MO x50: sezione AISI 304 dopo 1000 ore.

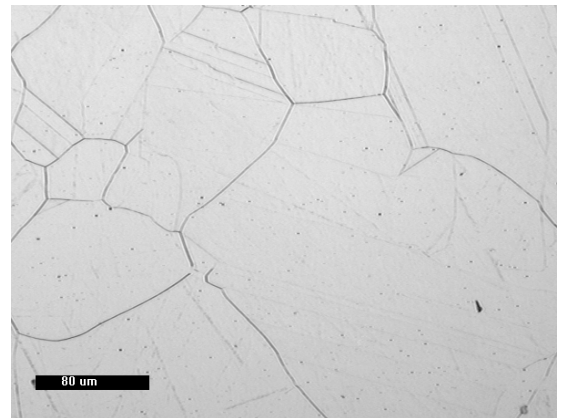


Fig. 7.6.5-MO x200: sezione AISI 304 dopo 1000 ore.

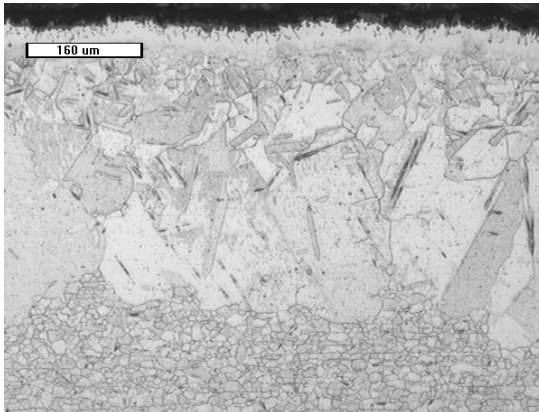


Fig. 7.6.6-MO x100: sezione AISI 321 dopo 100 ore.

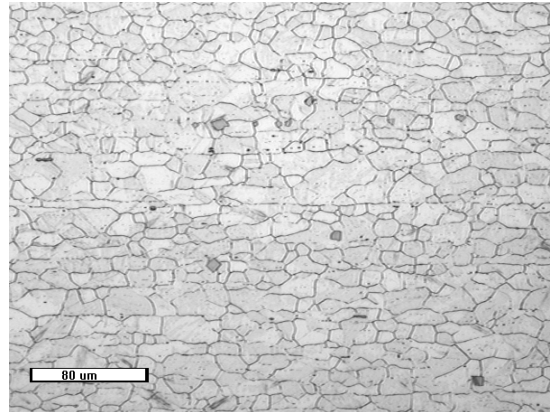


Fig. 7.6.7-MO x200: sezione AISI 321 dopo 100 ore.



Fig. 7.6.8-MO x50: sezione AISI 321 dopo 500 ore.

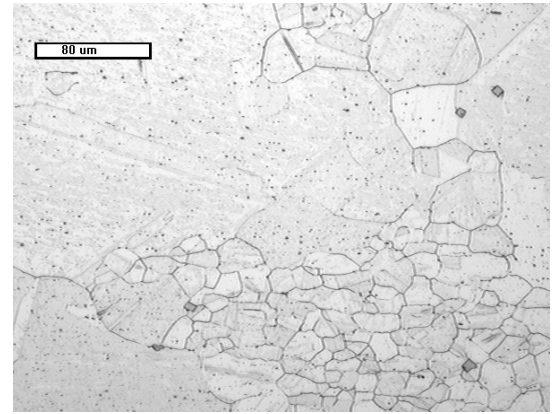


Fig. 7.6.9-MO x200: sezione AISI 321 dopo 500 ore.

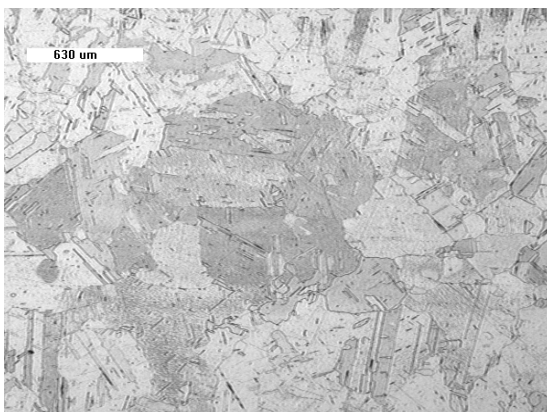


Fig. 7.6.10-MO x25: sezione AISI 321 dopo 1000 ore.

Acciaio inossidabile AISI 310

La microstruttura di questo acciaio, attaccato con il reattivo di Groesbeck, appare molto diversa rispetto a quella dopo la prova a 750°C, nonostante le fasi presenti siano le stesse: l'austenite, la fase σ e i carburi, situati prevalentemente a bordo grano. La mappa rX di distribuzione degli elementi di fig. 7.6.11 mostra che questi carburi sono a base Cr.

In una fascia al di sotto della superficie, il grano austenitico si è accresciuto notevolmente e di più rispetto alle zone interne del materiale; le dimensioni di questi grani aumentano con l'aumentare del tempo di permanenza a 950°C; nelle fig. da 7.6.12 a 7.6.17 le due zone sono messe a confronto per ciascun tempo di esposizione. [135]

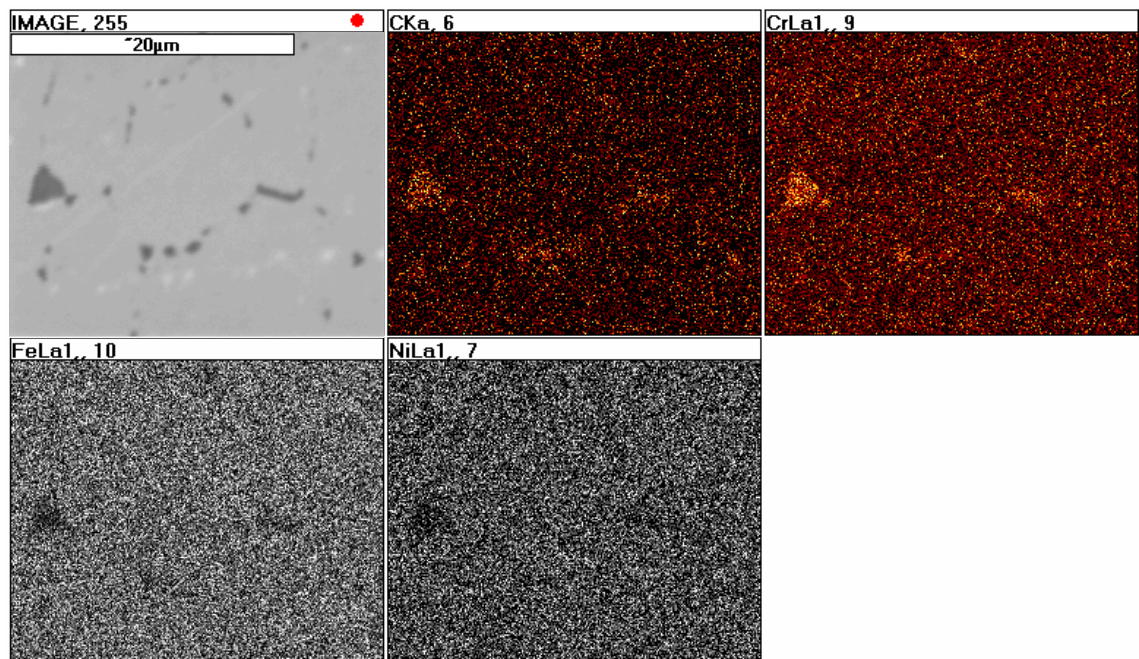


Fig. 7.6.11-SEM-SE x5000 e mappa rX di distribuzione di C, Cr, Fe e Ni: sezione AISI 310 dopo 100 ore, centro del campione.

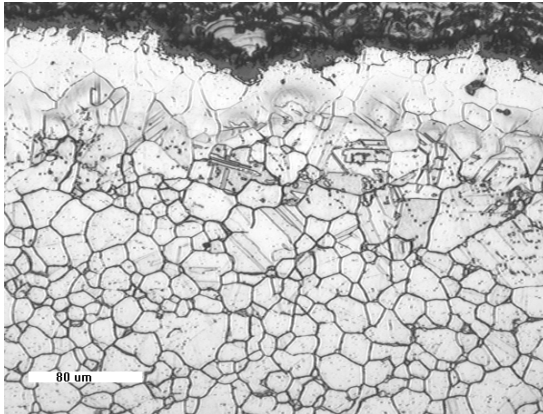


Fig. 7.6.12-MO x200: sezione AISI 310 dopo 100 ore, zona superficiale.

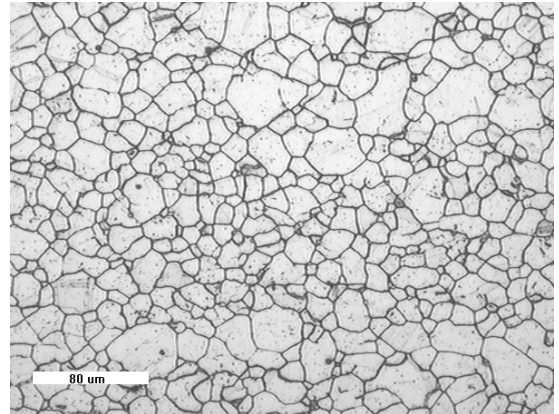


Fig. 7.6.13-MO x200: sezione AISI 310 dopo 100 ore, centro del campione.

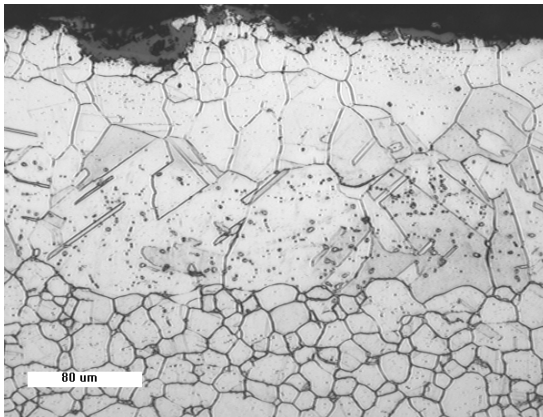


Fig. 7.6.14-MO x200: sezione AISI 310 dopo 500 ore, zona superficiale.

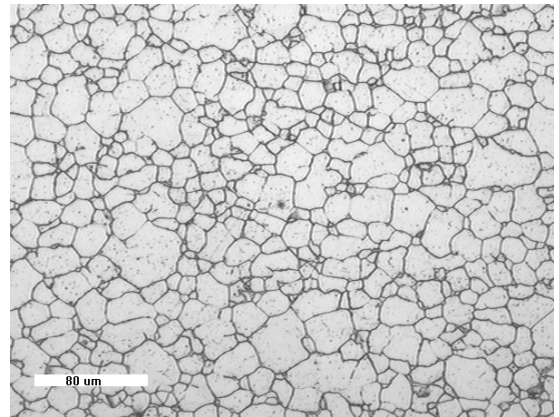


Fig. 7.6.15-MO x200: sezione AISI 310 dopo 500 ore, centro del campione.

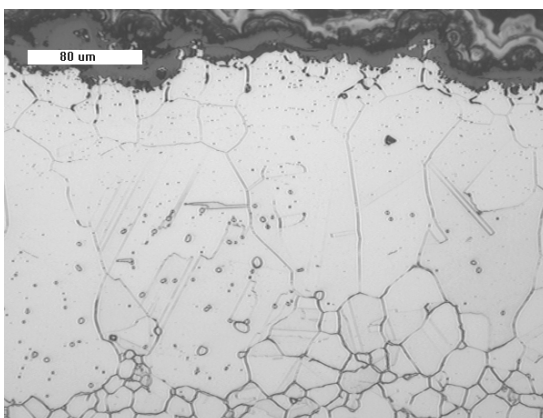


Fig. 7.6.16-MO x200: sezione AISI 310 dopo 1000 ore, zona superficiale.

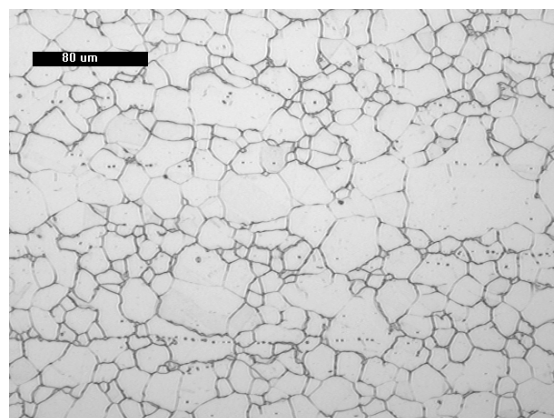


Fig. 7.6.17-MO x200: sezione AISI 310 dopo 1000 ore, centro del campione.

Alloy 600

La microstruttura della lega Alloy 600 (attaccata con il reattivo di Kalling) dopo permanenza a 950°C risulta essere costituita da austenite, da nitruri di Ti e da carburi precipitati al bordo del grano austenitico (fig. da 7.6.18 a 7.6.23). La bandosità è ancora presente dopo 100 ore (fig. 7.6.18), ma dopo 500 ore non è già più visibile nel materiale (fig. 7.6.20). Le dimensioni del grano austenitico sono comparabili con quelle del materiale testato a 750°C e non tendono ad aumentare con il tempo di esposizione, ad eccezione di una zona al di sotto della superficie dopo 1000 ore di prova. [135]

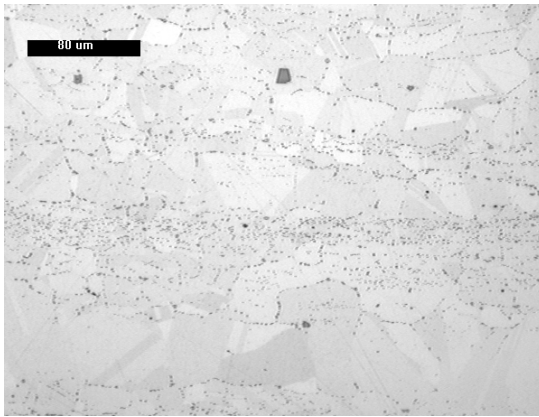


Fig. 7.6.18-MO x200: sezione Alloy 600 dopo 100 ore.

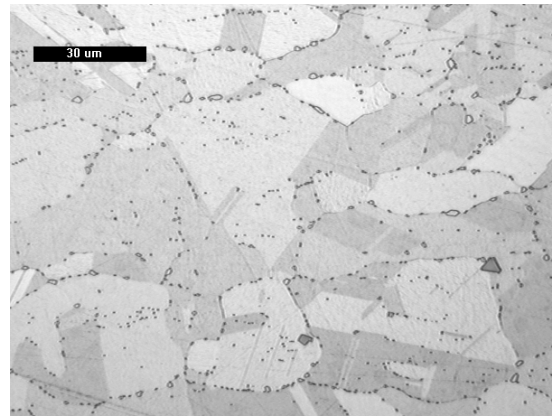


Fig. 7.6.19-MO x200: sezione Alloy 600 dopo 100 ore.

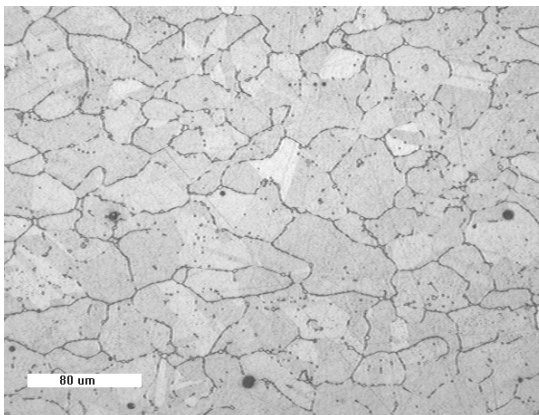


Fig. 7.6.20-MO x200: sezione Alloy 600 dopo 500 ore.

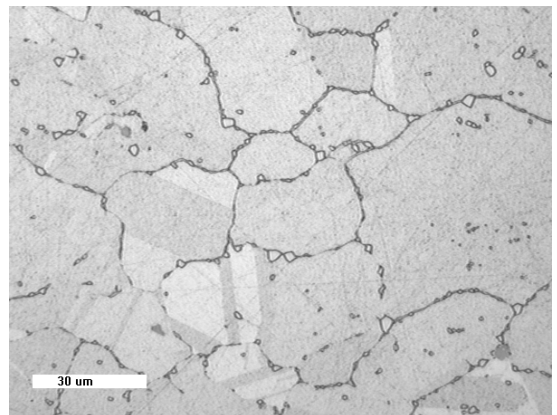


Fig. 7.6.21-MO x500: sezione Alloy 600 dopo 500 ore.

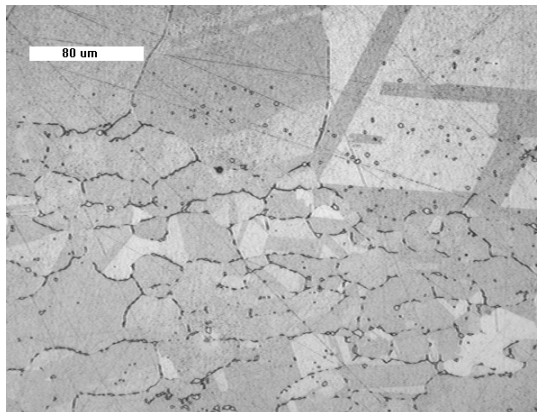


Fig. 7.6.22-MO x200: sezione Alloy 600 dopo 1000 ore.

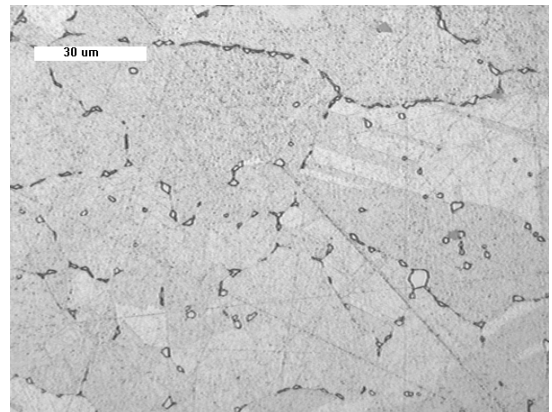


Fig. 7.6.23-MO x500: sezione Alloy 600 dopo 1000 ore.

Alloy 800H

La microstruttura della lega Alloy 800H (attaccata con il reattivo di Kalling) è costituita da una matrice austenitica, il cui grano ha dimensioni comparabili rispetto a quelle del grano dopo permanenza a 750°C. Il bordo del grano è segnato dalla precipitazione di carburi prevalentemente a base cromo; carburi finissimi, anch'essi contenenti il cromo come elemento principale, e nitruri di Ti sono stati individuati all'interno del grano.

Le micrografie ottiche da fig. 7.6.24 a fig. 7.6.28 mostrano la microstruttura della lega Alloy 800H per ogni tempo di esposizione e le fig. 7.6.29 e 7.6.30, con i relativi spettri EDS, identificano i carburi. [135]

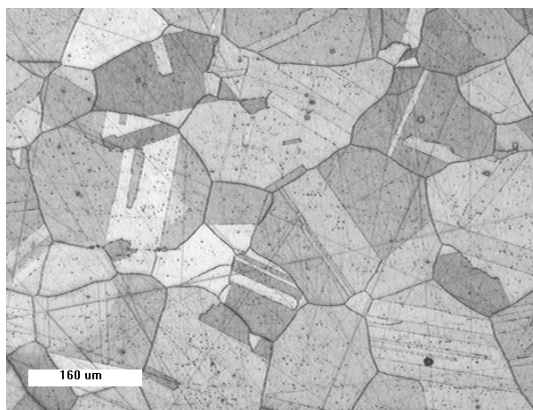


Fig. 7.6.24-MO x100: sezione Alloy 800H dopo 100 ore.

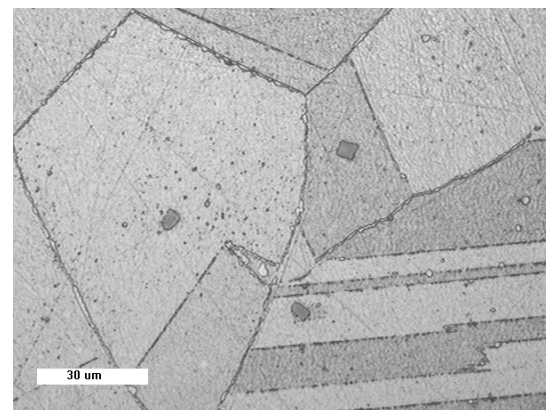


Fig. 7.6.25 -MO x500: sezione Alloy 800H dopo 100 ore.

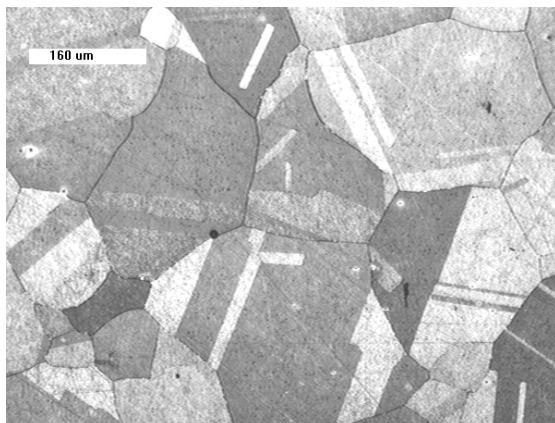


Fig. 7.6.26-MO x100: sezione Alloy 800H dopo 500 ore.

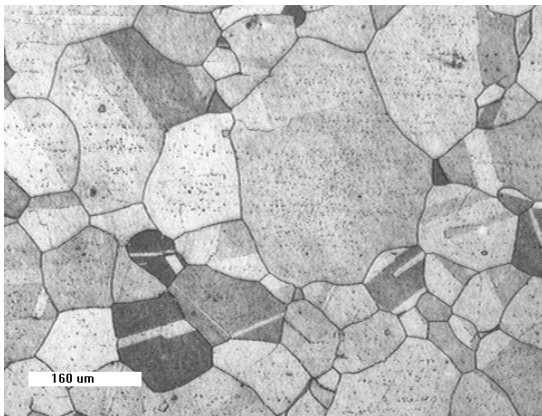


Fig. 7.6.27 -MO x100: sezione Alloy 800H dopo 1000 ore.

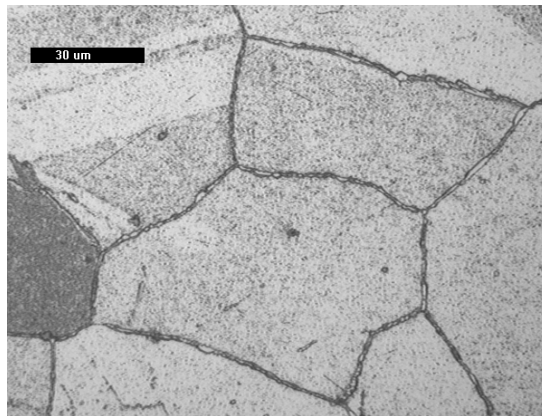


Fig. 7.6.28 -MO x500: sezione Alloy 800H dopo 1000 ore.

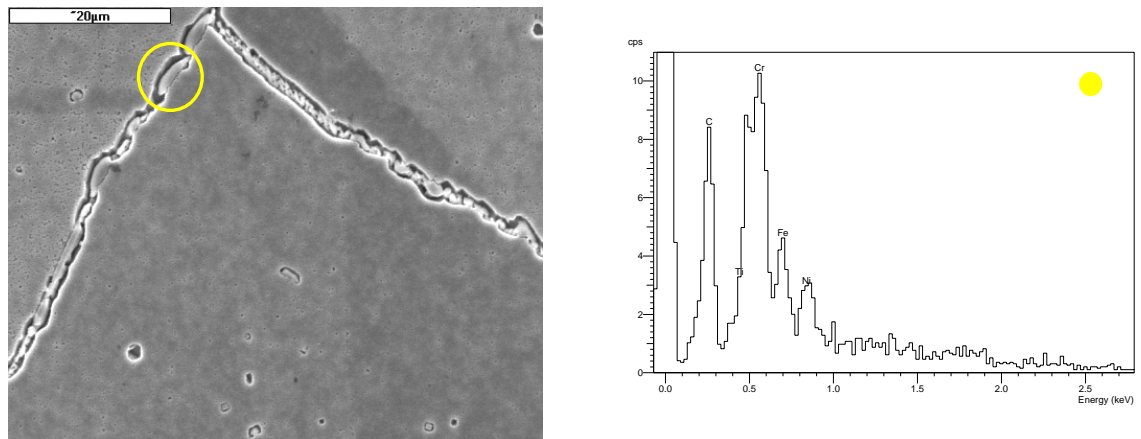


Fig. 7.6.29-SEM-SE x2000: sezione Alloy 800H dopo 1000 ore, carburo a bordo grano e relativo spettro EDS qualitativo.

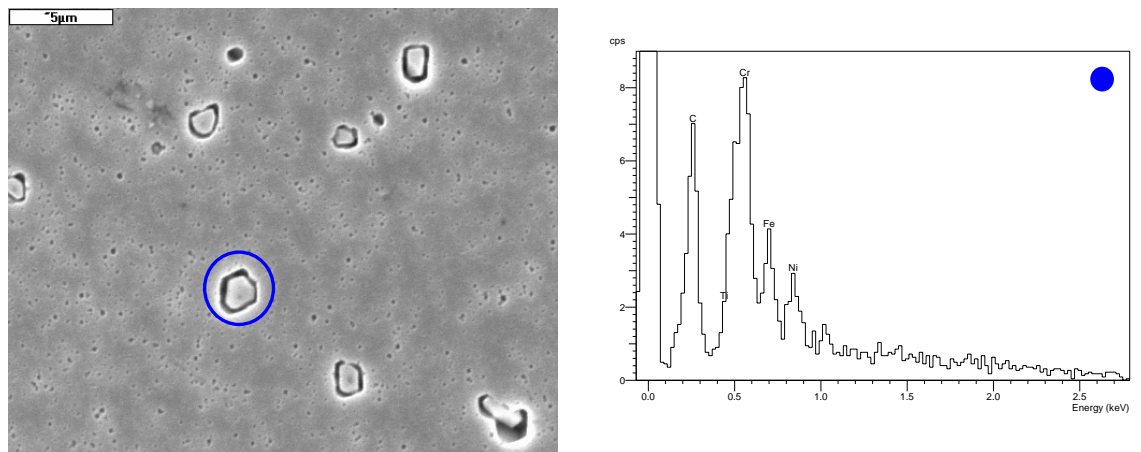


Fig. 7.6.30-SEM-SE x5000: sezione Alloy 800H dopo 1000 ore, carburo all'interno del grano e relativo spettro EDS qualitativo.

7.7 Analisi della resistenza a ossidazione in aria statica degli acciai inossidabili e delle superleghe

Una valutazione della resistenza a ossidazione dei materiali è stata data esaminando la morfologia, lo spessore e la composizione della scaglia superficiale, la profondità e la morfologia della penetrazione nella parte metallica dei prodotti di ossidazione e la composizione della parte metallica nella zona al di sotto della scaglia superficiale.

Ogni materiale è stato esaminato dopo ogni soggiorno (100, 500 e 1000 ore) ad entrambe le temperature (750° e 950°C). [135]

7.7.1 Acciaio inossidabile AISI 304

Dopo permanenza a 750°C l'ossido superficiale si presenta sottile e compatto con degli ispessimenti nei quali si trovano cricche e porosità, come mostrato nelle fig. 7.7.1.1, 7.7.1.2 e 7.7.1.3. Indipendentemente dal tempo di esposizione, la scaglia superficiale è costituita da uno strato di ossido di cromo direttamente a contatto con la parte metallica e da uno strato di ossido di ferro più esterno; l'ossido di manganese è un altro costituente della scaglia superficiale (fig. 7.7.1.4 e 7.7.1.5).

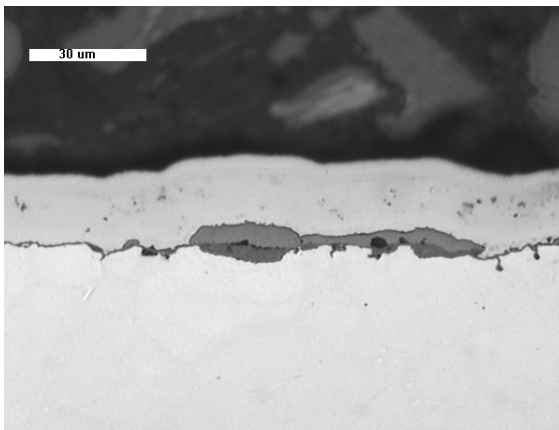


Fig. 7.7.1.1 -MO x500: AISI 304 dopo 100 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

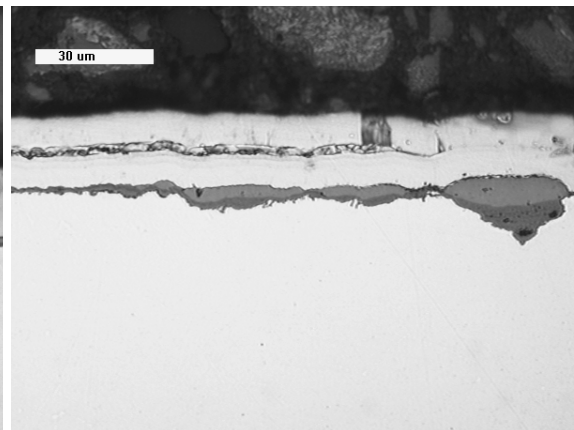


Fig. 7.7.1.2 -MO x500: AISI 304 dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

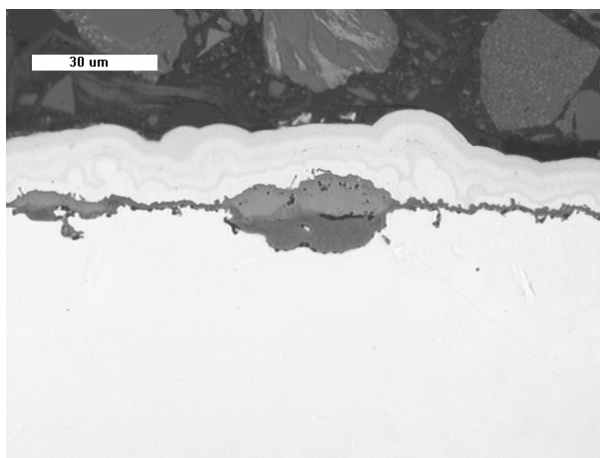


Fig. 7.7.1.3 -MO x500: AISI 304 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

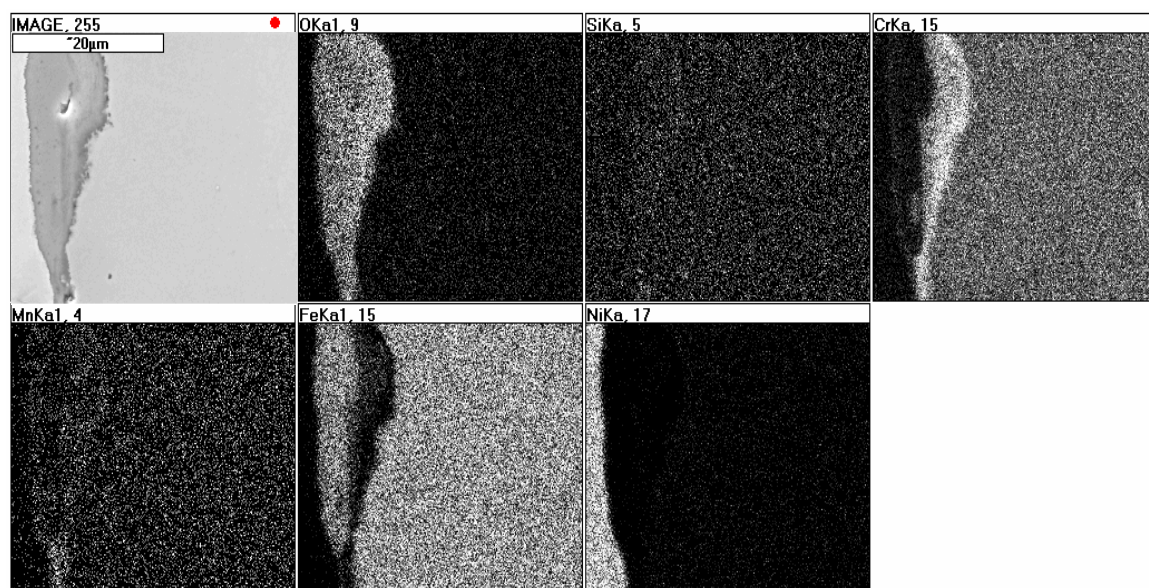


Fig. 7.7.1.4-SEM-BSE x3500 e mappa rX di distribuzione di O, Si, Cr, Mn, Fe e Ni: AISI 304 dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

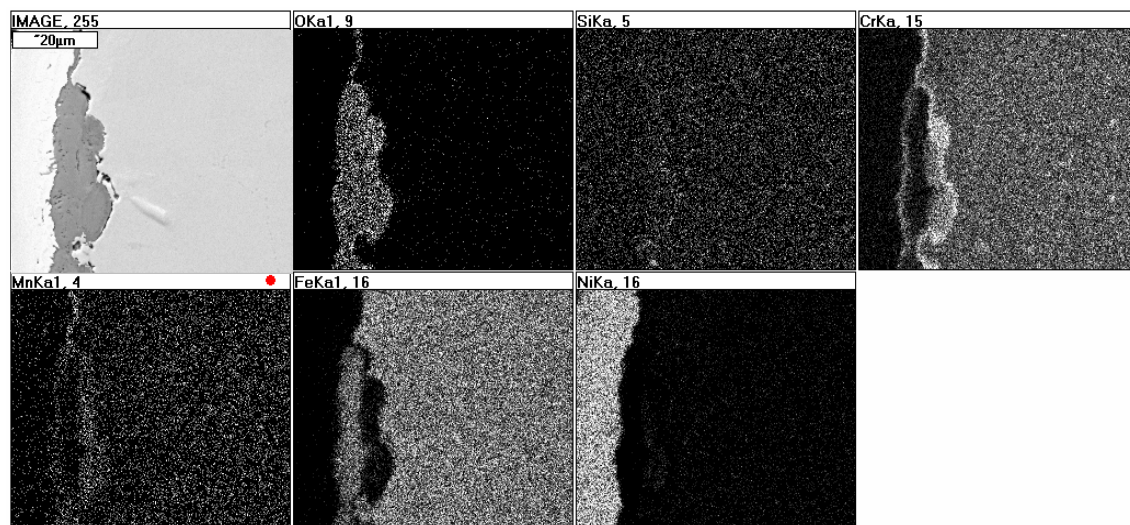


Fig. 7.7.1.5-SEM-BSE x2000 e mappa rX di distribuzione di O, Si, Cr, Mn, Fe e Ni: AISI 304 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

Come è chiaramente visibile nelle micrografie ottiche di fig. 7.7.1.6, 7.7.1.7, 7.7.1.8 e 7.7.1.9, a 950°C la morfologia della scaglia superficiale è molto diversa rispetto a quella nel materiale dopo la prova a 750°C: in essa si distinguono porosità e cricche molto estese e il suo spessore è molto irregolare a causa sia di estesi ispessimenti, sia della descagliatura. [135]

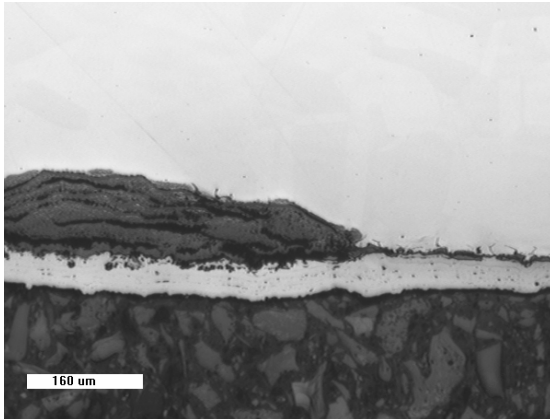


Fig. 7.7.1.6-MO x100: AISI 304 dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

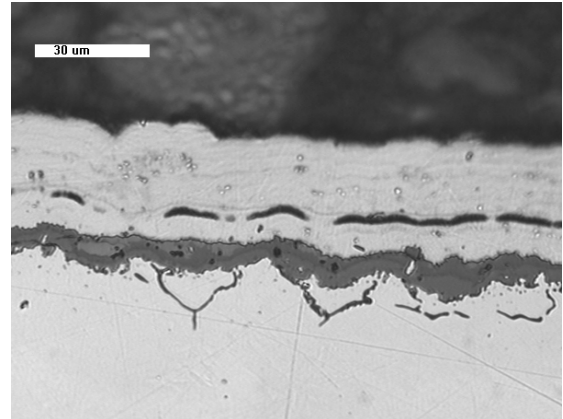


Fig. 7.7.1.7-MO x500: AISI 304 dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

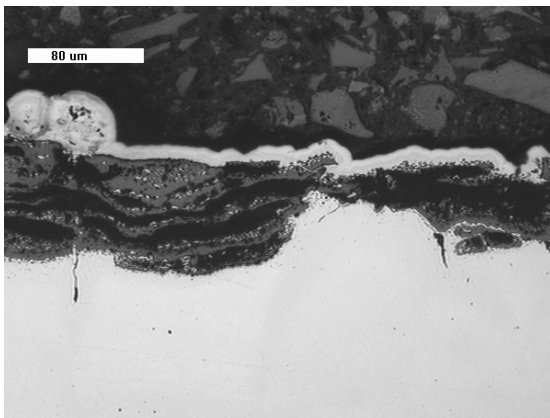


Fig. 7.7.1.8-MO x200: AISI 304 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

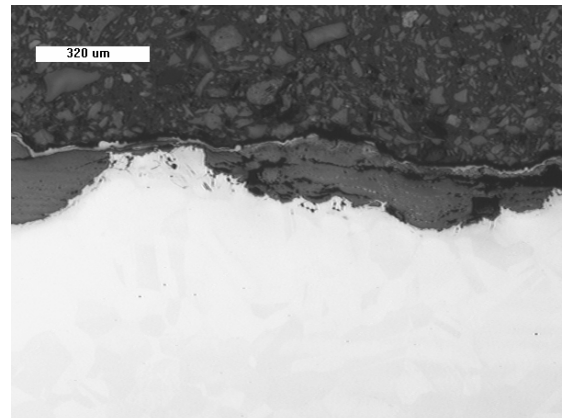


Fig. 7.7.1.9-MO x50: AISI 304 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

La scaglia superficiale è costituita principalmente da ossido di Cr, nella parte adiacente al materiale base, e da ossidi di Fe, nella parte più esterna. Quest'ultimo strato di ossidi può mancare nei punti laddove si è verificata la descagliatura. Dopo 500 ore di prova, particelle metalliche arricchite in Ni, che è l'elemento più difficilmente ossidabile fra i metalli contenuti nell'acciaio AISI 304, si possono trovare miste ai vari strati della scaglia (fig. 7.7.1.10). Al di sotto dello strato di ossido di cromo, si trovano isole di ossido di Si, come mostrato dalla mappa di

distribuzione degli elementi eseguita sulla scaglia del materiale testato per 100 ore (fig. 7.7.1.11). [135]

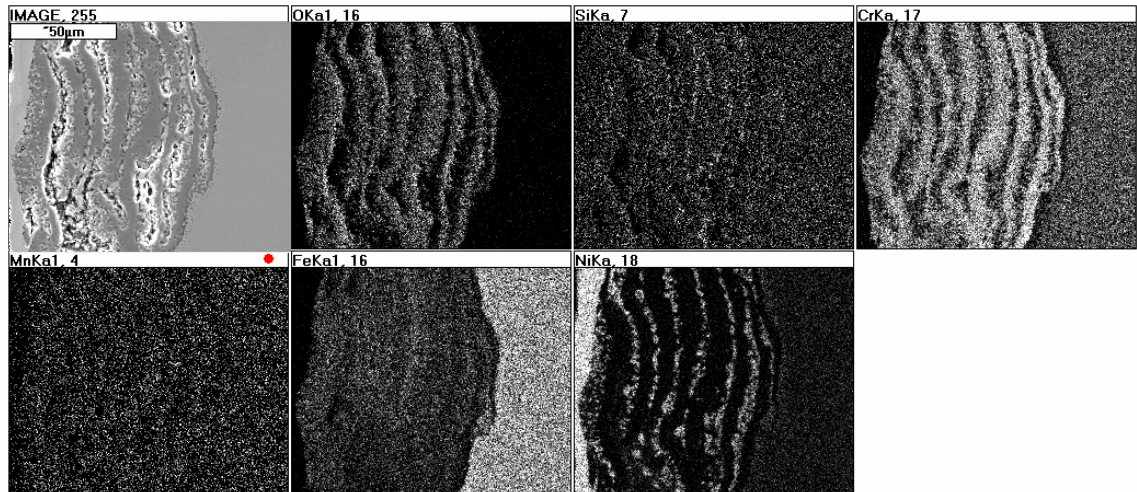


Fig. 7.7.1.10-SEM-SE x1000 e mappa rX di distribuzione di O, Si, Cr, Mn, Fe e Ni: AISI 304 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

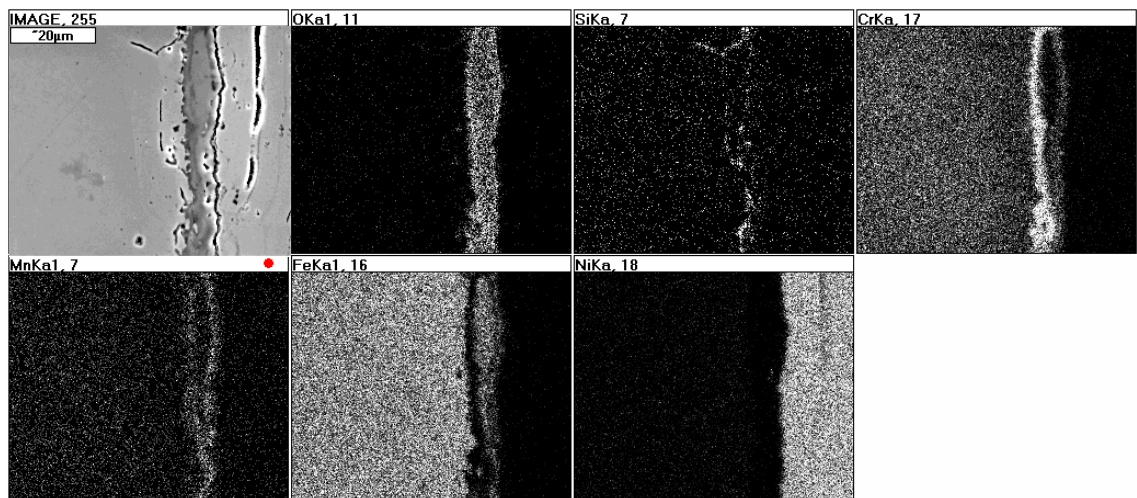


Fig. 7.7.1.11-SEM-SE x2000 e mappa rX di distribuzione di O, Si, Cr, Mn, Fe e Ni: AISI 304 dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

A 950°C per qualsiasi durata dell'ossidazione, è stata osservata la formazione di ossido di Si lungo il bordo grano. Dopo 1000 ore di esposizione, agli spigoli del campione è visibile la precipitazione di nitruri di Cr al di sotto della scaglia superficiale sia a bordo grano, sia all'interno (fig. 7.7.1.12 e 7.7.1.13). [135]

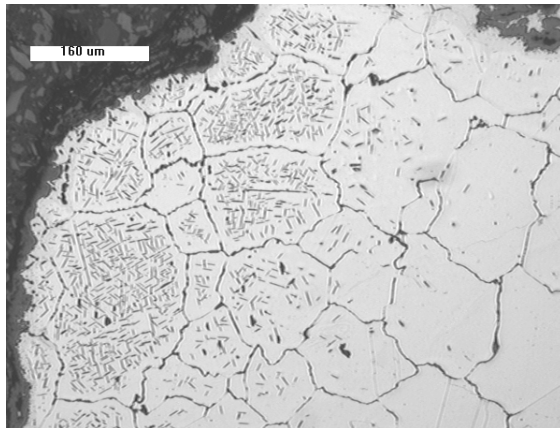


Fig. 7.7.1.12-MO x100: AISI 304 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, nitruri.

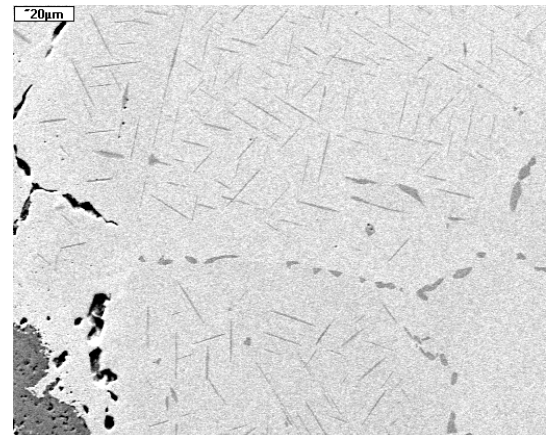


Fig. 7.7.1.13-SEM-BSE x750: AISI 304 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, nitruri.

In tabella 7.7.1.1 è riportata la composizione media della zona al di sotto della scaglia superficiale per ciascuna durata alle due temperature, a confronto con quella del materiale non sottoposto alla prova. Dopo l'ossidazione a 750°C, questa composizione non differisce da quella del materiale non testato; dopo la prova a 950°C la quantità di cromo, elemento che garantisce la resistenza a ossidazione dell'acciaio, diminuisce gradualmente con l'aumentare del tempo di esposizione. [135]

Temperatura (°C)	Tempo (ore)	Composizione (% in peso)				
		Fe	Cr	Ni	Si	Mn
non testato		70,2	19	8,2	<1	1,9
750	100	69,9	19,2	8,4	<1	1,9
	500	69,8	19,4	8,4	<1	1,8
	1000	69,8	19,2	8,6	<1	1,7
950	100	71,7	17,6	8,6	<1	1,4
	500	71,3	18	8,5	<1	1,6
	1000	73,7	15,9	8,9	<1	1

Tabella 7.7.1.1 – Composizione (% in peso) della zona sotto la scaglia superficiale dell'acciaio AISI 304 dopo la prova di ossidazione isoterma a 750° e 950°C

Per il tempo di esposizione più lungo (1000 ore) è riportato in fig. 7.7.1.14 il profilo di concentrazione dei principali elementi alliganti dell'acciaio. La quantità di Cr rimane al di sotto di quella nominale fino ad una profondità di 20 μm sotto la scaglia superficiale, parallelamente la quantità di Fe aumenta, come già evidenziato dalle analisi composizionali di tabella 7.7.1.1.

Nelle zone centrali del materiale, dove il metallo non è stato interessato dalla né formazione della scaglia né dalla precipitazione di prodotti di ossidazione interna, la composizione è uguale a quella dell'acciaio prima della prova. [135]

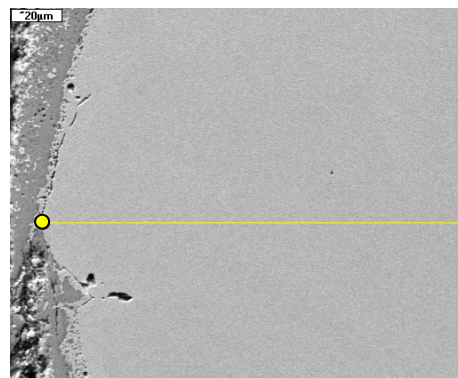
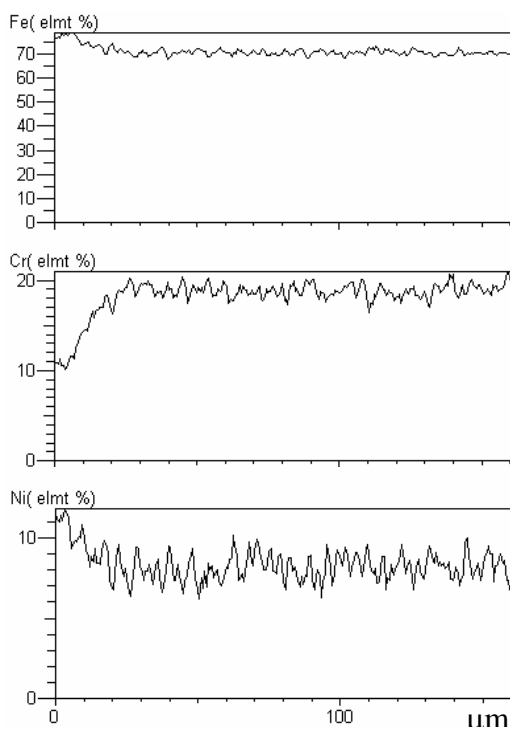


Fig. 7.7.1.14-SEM-BSE x750 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: AISI 304 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 161 μm .

7.7.2 Acciaio inossidabile AISI 321

L'ossido che si forma sulla superficie dell'acciaio AISI 321 dopo la prova a 750°C si presenta abbastanza compatto e sottile con locali ispessimenti. Dopo l'esposizione a 950°C lo strato di ossido, anche se abbastanza compatto, è più irregolare e in esso si distinguono porosità e cricche orizzontali, che portano al distacco delle parti più esterne. Inoltre sono evidenti prodotti di ossidazione interna sotto la scaglia superficiale, che si estendono nella parte metallica lungo il giunto grano. Nelle micrografie ottiche da fig. 7.7.2.1 a fig. 7.7.2.6 sono messe a confronto le scaglie superficiali formatesi alle due diverse temperature per ciascun tempo di esposizione. Ad entrambe le temperature l'effetto dell'aumento del tempo di ossidazione è stato quello di aumentare lo spessore della scaglia. [135]

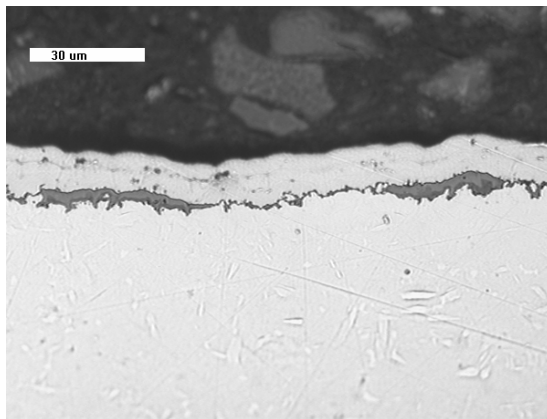


Fig. 7.7.2.1-MO x500: AISI 321 dopo 100 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

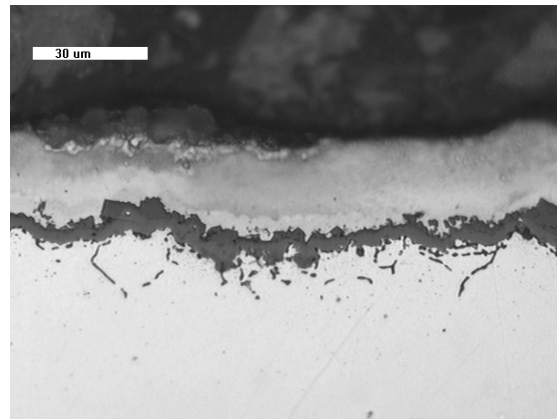


Fig. 7.7.2.2-MO x500: AISI 321 dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

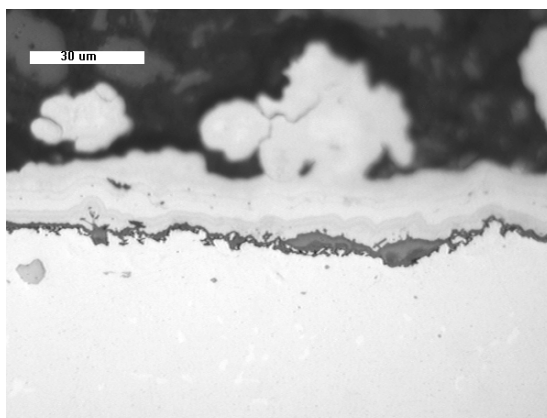


Fig. 7.7.2.3-MO x500: AISI 321 dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

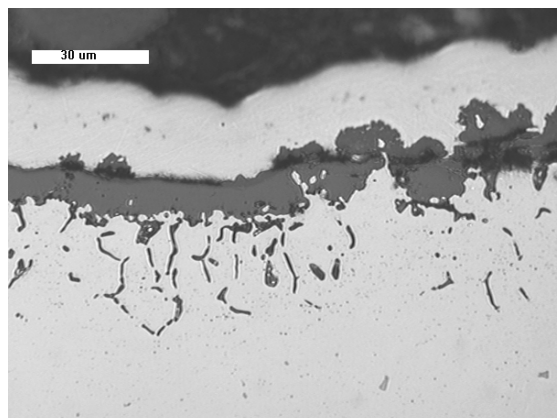


Fig. 7.7.2.4-MO x500: AISI 321 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

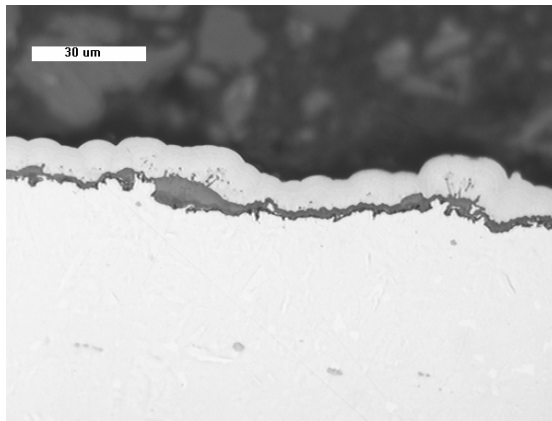


Fig. 7.7.2.5-MO x500: AISI 321 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

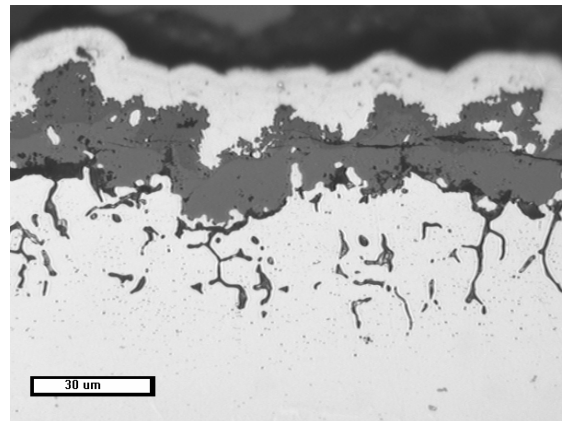


Fig. 7.7.2.6-MO x500: AISI 321 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

A 750°C la scaglia superficiale è costituita da vari tipi di ossidi, come dimostra la mappa di fig. 7.7.2.7, relativa all'acciaio AISI 321 ossidato per 1000 ore: un ossido misto di Fe e Cr, ossido di Fe, ossido di Mn, ossido di Cr, che si trova sempre nella zona adiacente al materiale base. Al di sotto di quest'ossido è presente dell'ossido di Si, che, dopo 500 ore, forma uno strato continuo aderente all'acciaio, garantendo un'ulteriore protezione contro l'ossidazione. [135]

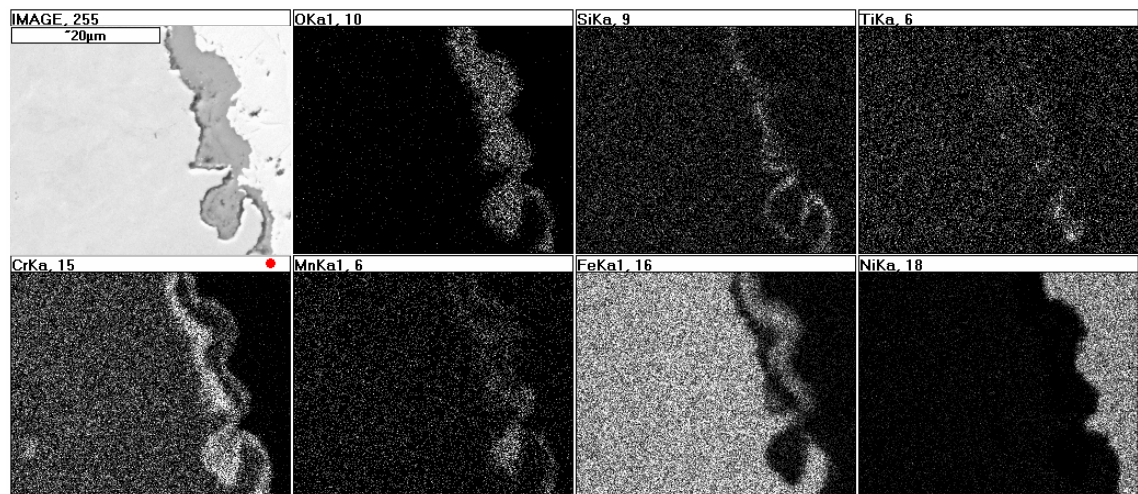


Fig. 7.7.2.7-SEM-BSE x1000 e mappa rX di distribuzione di O, Si, Ti, Cr, Mn, Fe e Ni: AISI 321 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

A 950°C nella scaglia si distinguono uno strato più compatto vicino al materiale base, costituito da ossido di Cr, e uno più esterno poroso di ossido di Mn. L'ossido di Si a contatto con la parte metallica non è più continuo e si estende nell'acciaio lungo il bordo grano (fig. 7.7.2.8). [135]

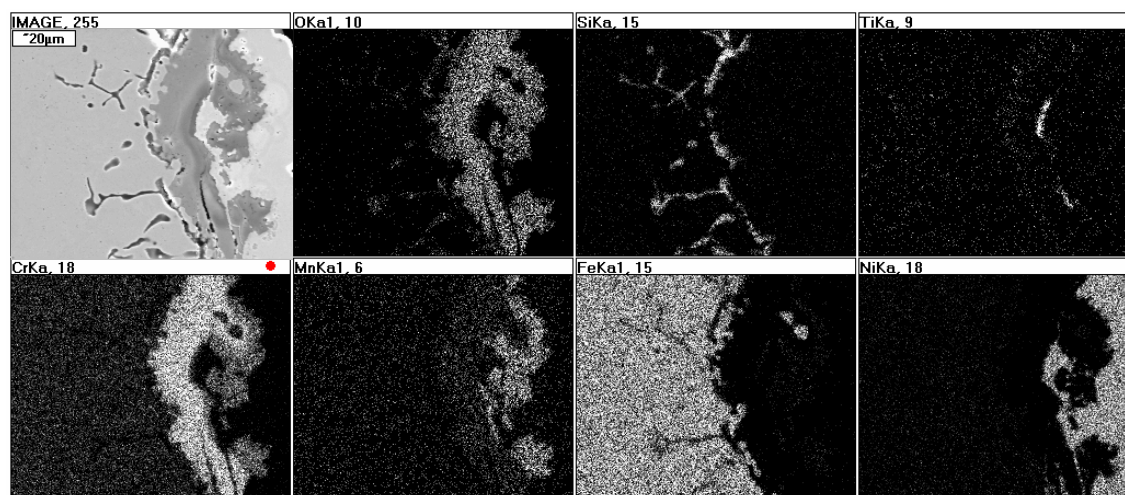


Fig. 7.7.2.8-SEM-SE x1500 e mappa rX di distribuzione di O, Si, Ti, Cr, Mn, Fe e Ni: AISI 321 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

In tabella 7.7.2.1 è riportata la composizione media della zona al di sotto della scaglia superficiale per ciascuna durata alle due temperature, a confronto con quella del materiale non sottoposto alla prova. [135]

Temperatura (°C)	Tempo (ore)	Composizione (% in peso)					
		Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Ti
non testato		70,5	18,3	9	<1	1	<1
750	100	70,3	18	9,5	<1	1	<1
	500	70,2	17,9	9,9	<1	1	<1
	1000	71	17,6	9,2	<1	0,9	<1
950	100	74,7	14,7	9,5	1	<1	<1
	500	76,3	12,6	9,7	1,2	-	<1
	1000	75,7	12,2	9,6	2,4	-	<1

Tabella 7.7.2.1 – Composizione (% in peso) della zona sotto la scaglia superficiale dell'acciaio AISI 321 dopo la prova di ossidazione isoterma a 750° e 950°C

A 750°C per ogni durata della prova non sono avvenute variazioni di composizione rispetto al materiale non testato. Questo risultato è stato anche confermato dai profili di concentrazione degli elementi eseguiti da sotto la scaglia superficiale verso l'interno dei campioni, un esempio dei quali in fig. 7.7.2.9. Dopo la prova a 950°C, invece, la quantità di Cr è minore rispetto a quella dell'acciaio non testato già dopo 100 ore e diminuisce ulteriormente dopo 500 ore; dal profilo di concentrazione di fig. 7.7.2.10 si osserva che la quantità di Cr ritorna al valore nominale ad una distanza di circa 60 µm dalla scaglia superficiale. [135]

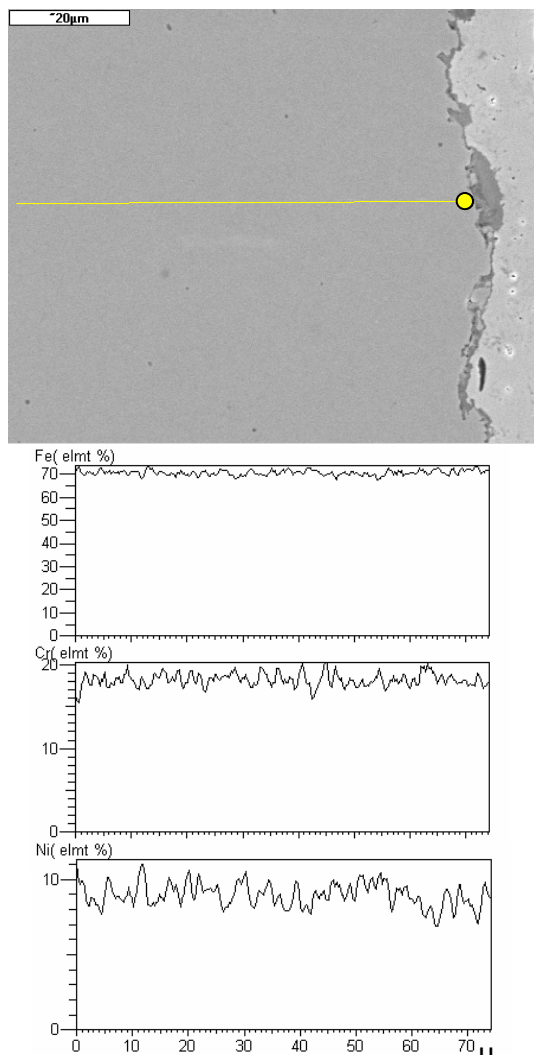


Fig. 7.7.2.9-SEM-BSE x1500 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: AISI 321 dopo 100 ore di ossidazione a 750°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 74 µm.

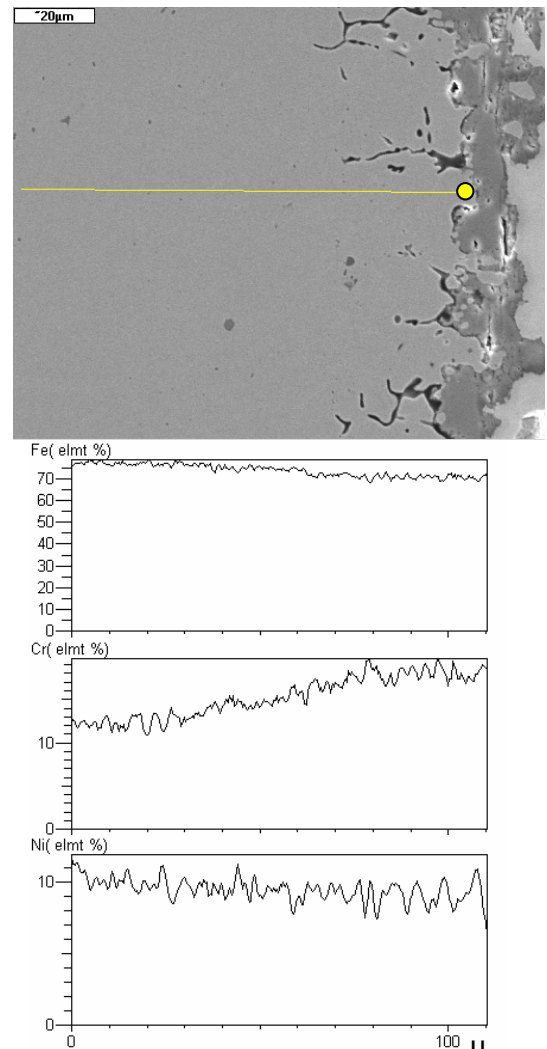


Fig. 7.7.2.10-SEM-SE x1000 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: AISI 321 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 110 µm.

7.7.3 Acciaio inossidabile AISI 310

Lo strato di ossido che si è formato sulla superficie dell'acciaio AISI 310 dopo la prova a 750°C è sottile e compatto con spessore abbastanza uniforme, localmente possono trovarsi zone con porosità. Nelle fig. 7.7.3.1, 7.7.3.2 e 7.7.3.3 è mostrato in sezione per ogni tempo di esposizione.

La scaglia superficiale è costituita prevalentemente da ossido di Cr, più vicino al materiale base, da ossido di Mn, verso l'esterno, e da piccole quantità di ossido di Fe; dopo 500 ore uno strato continuo di ossido di Si si trova direttamente a contatto con il materiale base. Le fig. 7.7.3.4 e 7.7.3.5 mettono a confronto la composizione qualitativa della scaglia dopo 100 e 1000 ore di prova. [135]

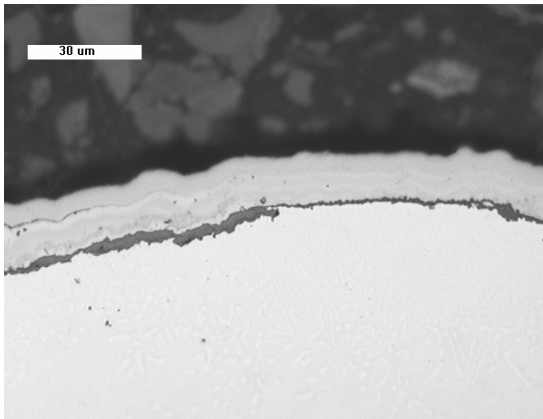


Fig. 7.7.3.1-MO x500: AISI 310 dopo 100 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

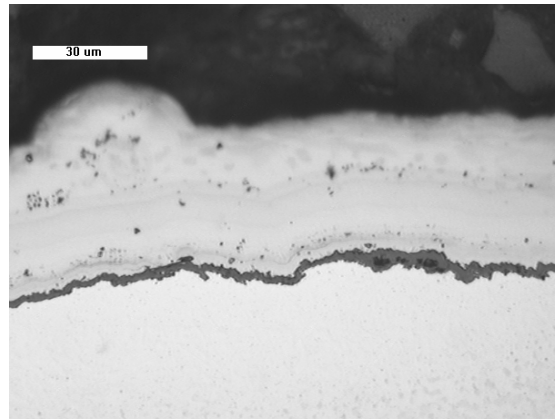


Fig. 7.7.3.2-MO x500: AISI 310 dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

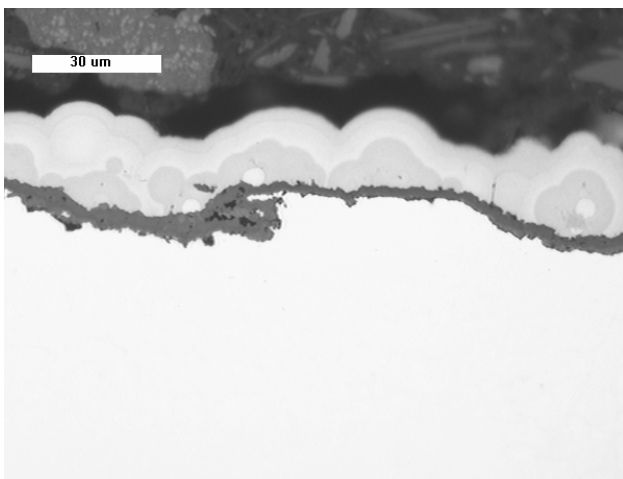


Fig. 7.7.3.3-MO x500: AISI 310 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale

7.7.3 Alloy 600

Le micrografie ottiche di fig. 7.7.4.1, 7.7.4.2, 7.7.4.3 e 7.7.4.4 mostrano la scaglia superficiale in sezione dopo l'ossidazione a 750°C: per qualsiasi tempo di esposizione questa è compatta e molto sottile, in particolare in alcuni punti come quello documentato in fig. 7.7.4.3. Anche dopo la prova a 950°C (fig. 7.7.4.5, 7.7.4.6, 7.7.4.7 e 7.7.4.8) la scaglia rimane abbastanza sottile e compatta, sebbene siano presenti porosità e cricche nella parte più esterna, che causano evidente descagliatura (fig. 7.7.4.7).

La penetrazione di prodotti di ossidazione lungo il giunto grano è visibile in tutti i campioni esposti a 950°C, in entità molto più limitata è presente in quelli testati a 750°C. [135]

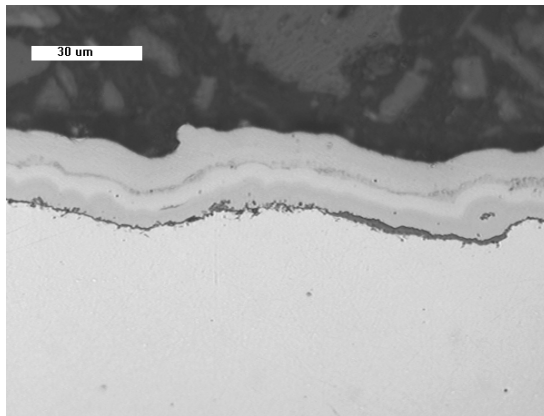


Fig. 7.7.4.1-MO x500: Alloy 600 dopo 100 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

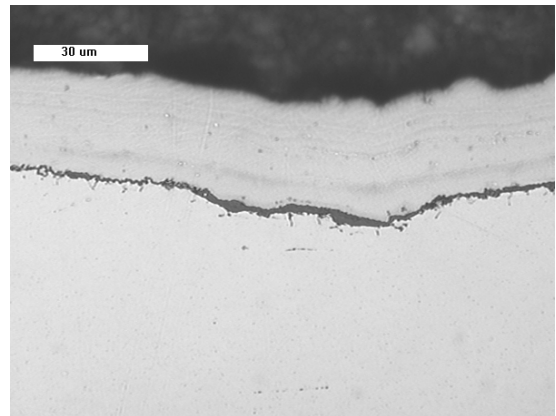


Fig. 7.7.4.2-MO x500: Alloy 600 dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

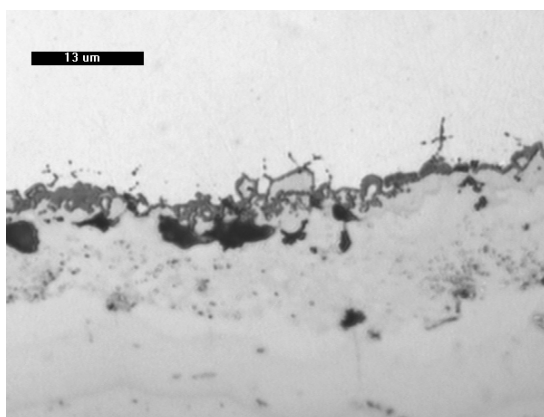


Fig. 7.7.4.3-MO x1000: Alloy 600 dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

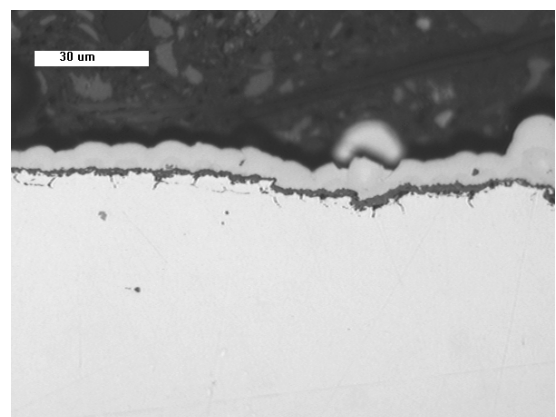


Fig. 7.7.4.4-MO x500: Alloy 600 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

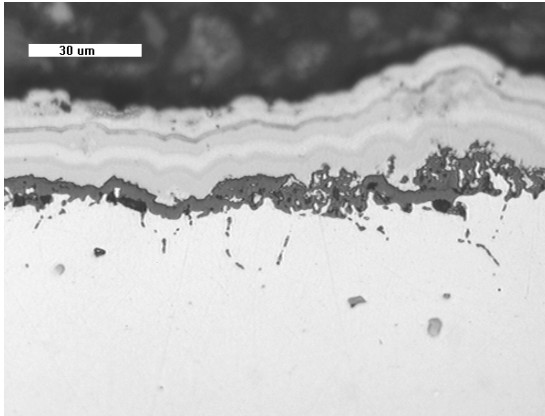


Fig. 7.7.4.5-MO x500: Alloy 600 dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

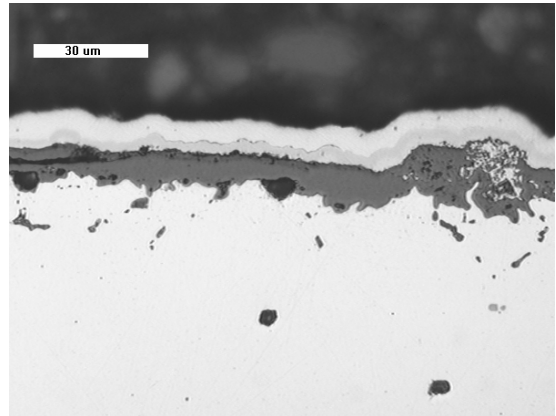


Fig. 7.7.4.6-MO x500: Alloy 600 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

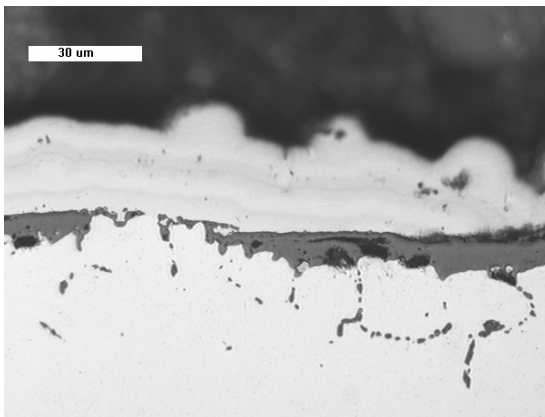


Fig. 7.7.4.7-MO x500: Alloy 600 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

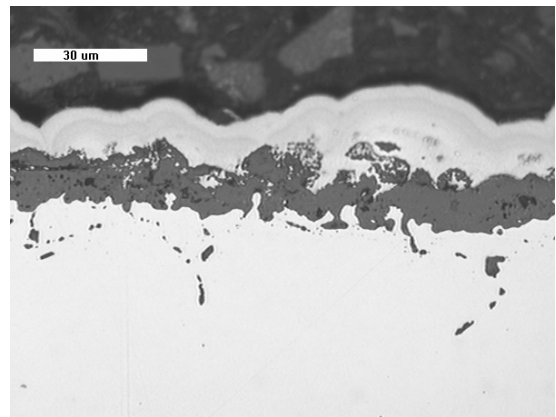


Fig. 7.7.4.8-MO x500: Alloy 600 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

Ad entrambe le temperature di prova il principale costituente della scaglia superficiale è l'ossido di Cr, in essa sono presenti anche in piccole quantità di ossidi di Ti, Al, Si e Fe, il cui ossido è sempre situato nella parte più superficiale della scaglia. Isole di ossido di Al si trovano sotto la scaglia adiacenti al materiale base e precipitate lungo il giunto grano nella superlega testata a 950°C. Le mappe di distribuzione degli elementi di fig. 7.7.4.9 e 7.7.4.10 mostrano la composizione qualitativa della scaglia superficiale e dell'ossidazione interna rispettivamente per 1000 ore di esposizione a 750°C e 500 ore di esposizione a 950°C. [135]

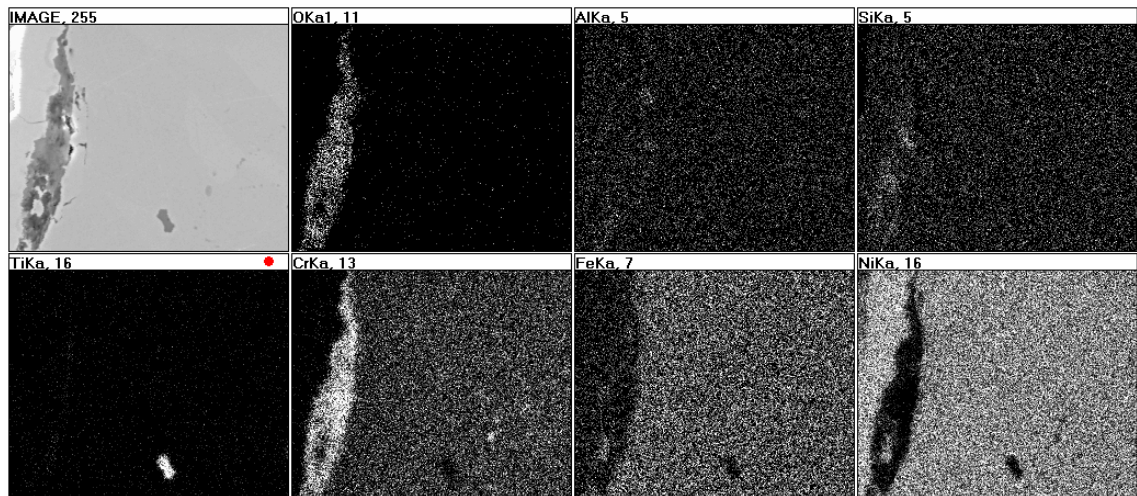


Fig. 7.7.4.9-SEM-SE x3500 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Si, Ti, Cr, Fe e Ni: Alloy 600 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

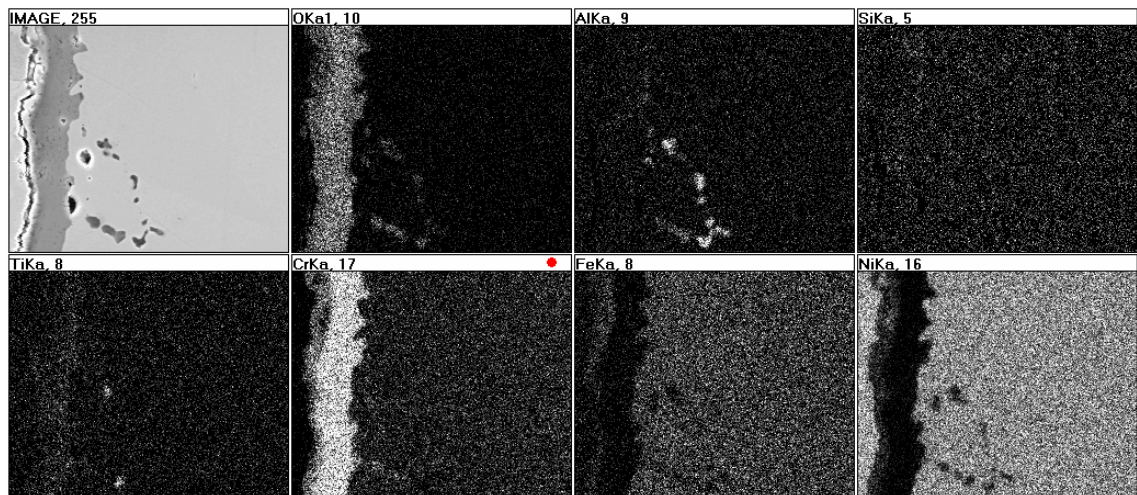


Fig. 7.7.4.10-SEM-SE x2000 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Si, Ti, Cr, Fe e Ni: Alloy 600 dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

Le composizioni medie della zona sotto della scaglia superficiale della superlega non testata e dopo ogni tempo di permanenza a 750°C e 950°C sono elencate in tabella 7.7.4.1.

Temperatura (°C)	Tempo (ore)	Composizione (% in peso)					
		Ni	Cr	Fe	Si	Al	Ti
non testato		75	16,1	8,2	tracce	tracce	tracce
750	100	75,4	15,9	7,8	<1	tracce	tracce
	500	75,4	15,7	8,1	<1	tracce	tracce
	1000	75,1	16	8,1	<1	tracce	tracce
950	100	76,3	14,3	8,6	<1	tracce	tracce
	500	77,4	12,8	8,9	<1	<1	tracce
	1000	77,6	12,1	9,3	<1	<1	tracce

Tabella 7.7.4.1 – Composizione (% in peso) della zona sotto la scaglia superficiale della superlega Alloy 600 dopo la prova di ossidazione isoterma a 750° e 950°C.

Dopo l'esposizione a 750°C la composizione di questa zona è uguale a quella del materiale non testato e rimane inalterata con l'aumentare del tempo di prova; nel materiale testato a 950°C, invece, avviene un progressivo impoverimento in Cr e un parallelo arricchimento in Ni. Nei profili di fig. 7.7.4.11 e 7.7.4.12 sono confrontate per lo stesso tempo di esposizione (1000 ore) alle due temperature di prova le concentrazioni dei principali metalli contenuti nella superlega (Ni, Cr e Fe) dalla zona sotto la scaglia superficiale fino al materiale integro: mentre nel materiale testato a 750°C non sono rilevabili variazioni nella quantità di ciascun elemento, al termine della prova a 950°C si osserva che è il cromo l'elemento che presenta una maggiore diminuzione e che la sua quantità ritorna al valore nominale ad una distanza di circa 60 µm dal limite della scaglia superficiale. [135]

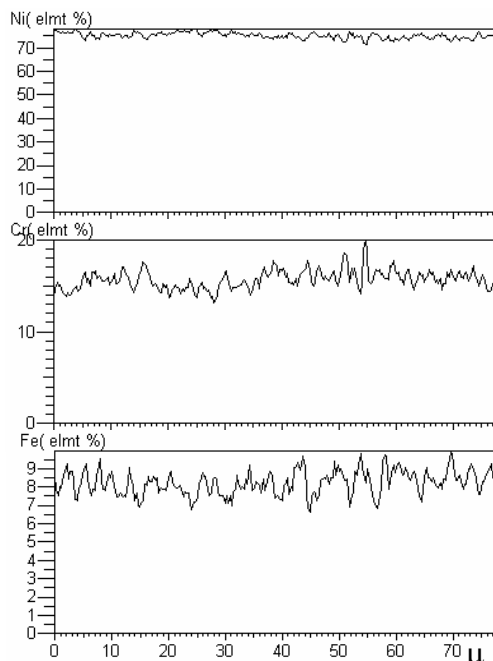
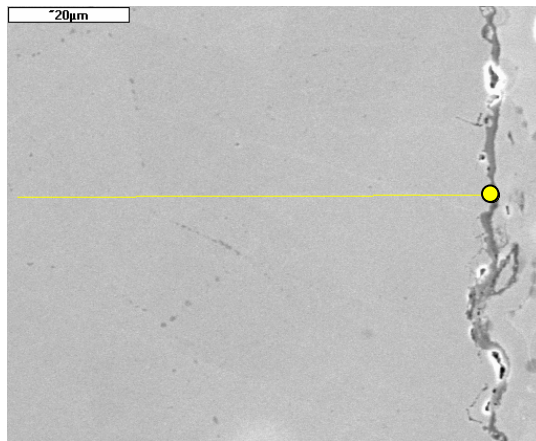


Fig. 7.7.4.11-SEM-SE x1500 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: Alloy 600 dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 78 μm.

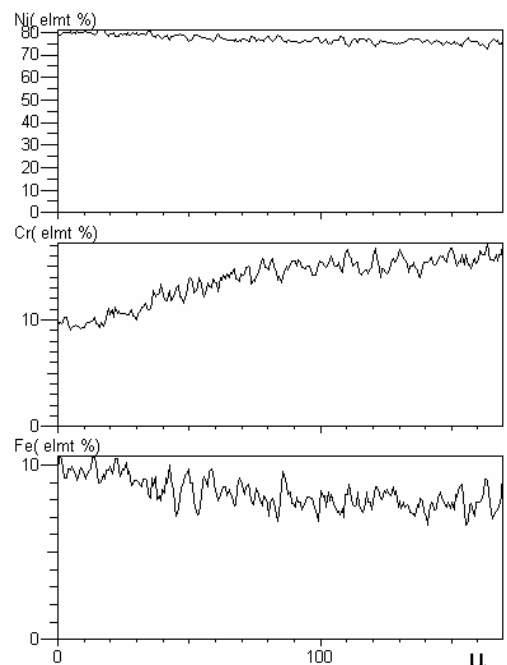
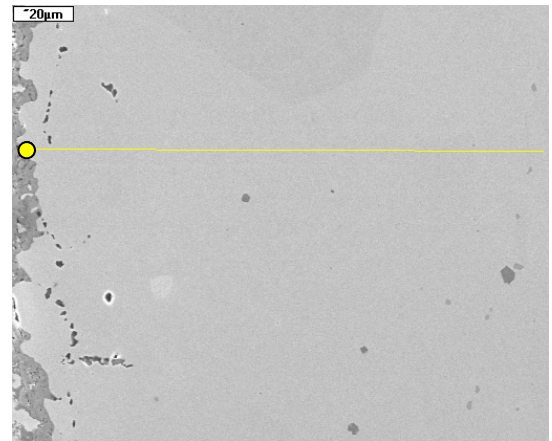


Fig. 7.7.4.12-SEM-SE x750 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: Alloy 600 dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 169 μm.

7.7.5 Alloy 800H

La scaglia formatasi sul materiale esposto a 750°C, visibile nelle micrografie ottiche di fig. 7.7.5.1, 7.7.5.2 e 7.7.5.3, è compatta e sottile, con spessore uniforme. Le analisi composizionali hanno dimostrato che è stratificata, infatti è costituita principalmente da ossido di Cr, che si concentra verso il materiale base, da ossido di Fe, situato verso la superficie, da poco ossido di Ti e da ossido di Si, che forma uno strato continuo a contatto con la superlega. L'ossido di Al penetra nella parte metallica attraverso il bordo grano. La mappa rX di distribuzione degli elementi di fig. 7.7.5.4 mostra la composizione della scaglia superficiale dopo 500 ore di ossidazione a 750°C; in essa è anche evidenziata la presenza di un precipitato di TiN. [135]

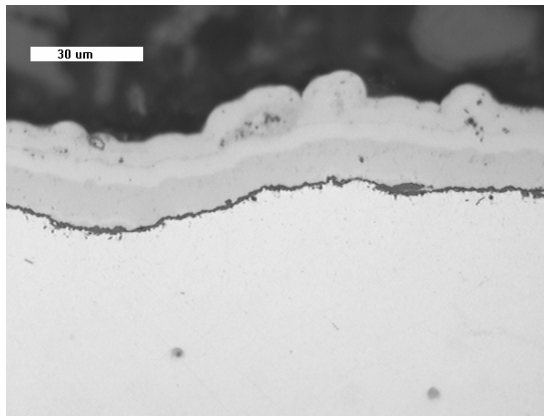


Fig. 7.7.5.1-MO x500: Alloy 800H dopo 100 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

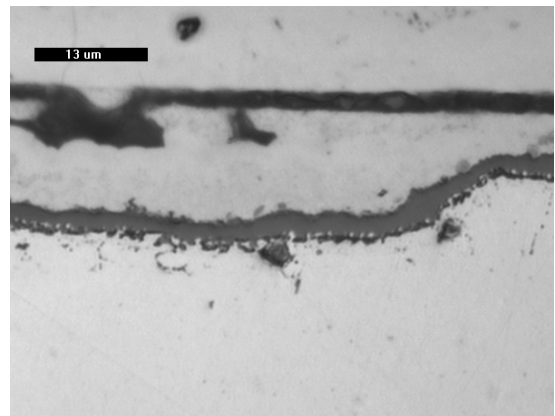


Fig. 7.7.5.2-MO x1000: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

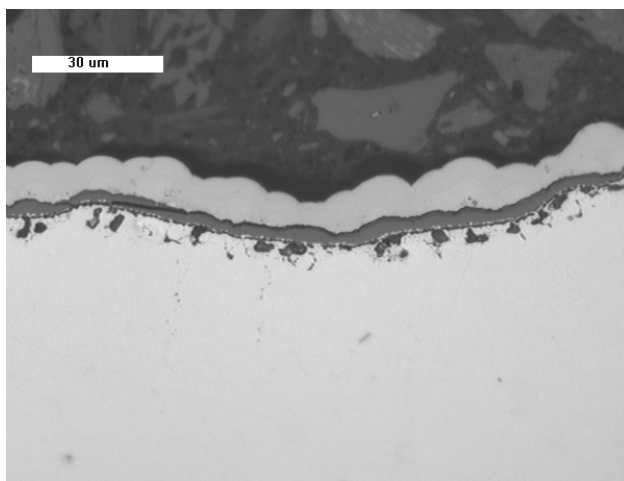


Fig. 7.7.5.3-MO x500: Alloy 800H dopo 1000 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale

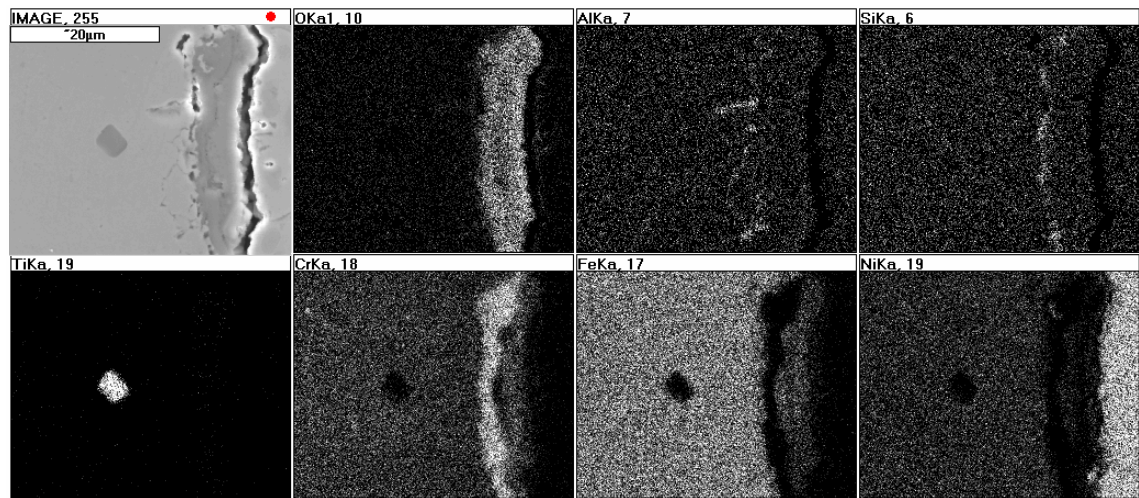


Fig. 7.7.5.4-SEM-SE x3500 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Si, Ti, Cr, Fe e Ni: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 750°C, sezione dell'ossido superficiale.

Dopo la prova a 950°C la scaglia superficiale è abbastanza compatta in vicinanza del materiale base. In tutto il suo spessore e in particolare nella parte più superficiale sono presenti cricche che hanno provocato la sua rottura e assottigliamento. Le micrografie ottiche da fig. 7.7.5.5 a fig. 7.7.5.9 mostrano la scaglia superficiale in sezione per ogni tempo di esposizione. [135]

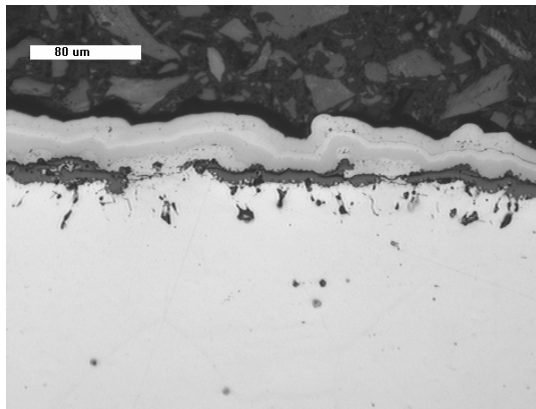


Fig. 7.7.5.5-MO x200: Alloy 800H dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

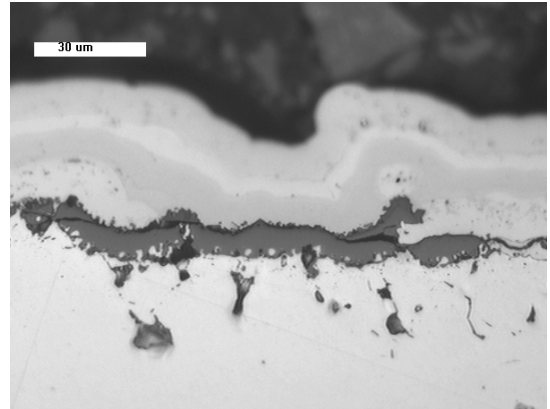


Fig. 7.7.5.6-MO x500: Alloy 800H dopo 100 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

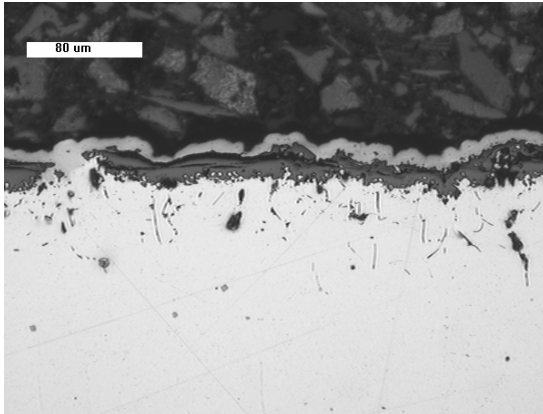


Fig. 7.7.5.7-MO x200: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

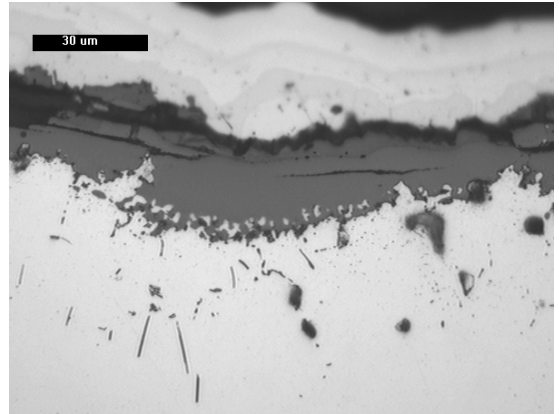


Fig. 7.7.5.8-MO x500: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

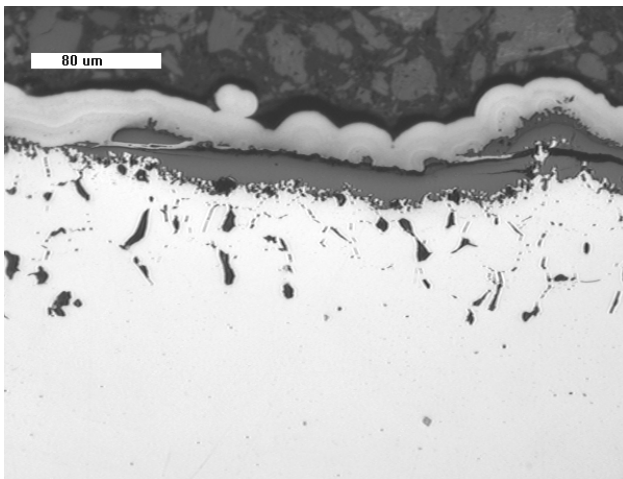


Fig. 7.7.5.9-MO x200: Alloy 800H dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale

Le mappe di distribuzione di fig. 7.7.5.10 e 7.7.5.11, relative a 500 e 1000 ore di ossidazione, mostrano la stratificazione della scaglia, nella quale si distinguono come costituenti principali lo strato compatto vicino al materiale base di ossido di Cr e lo strato più esterno di ossido di Fe, che non è continuo a causa della descagliatura. L'ossido di Si adiacente alla parte metallica non forma uno strato continuo ma è suddiviso in isole; l'ossido di Al, come a 750°C, si estende nella parte metallica lungo il bordo del grano. L'ossido di Ti è sia situato sulla superficie della scaglia, sia precipitato nella parte metallica. [135]

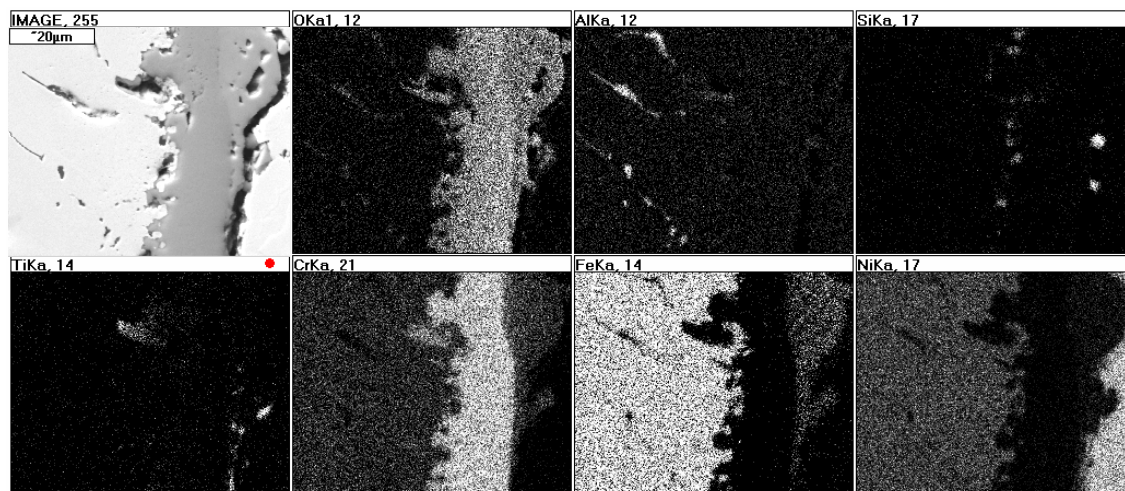


Fig. 7.7.5.10-SEM-BSE x2000 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Si, Ti, Cr, Fe e Ni: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

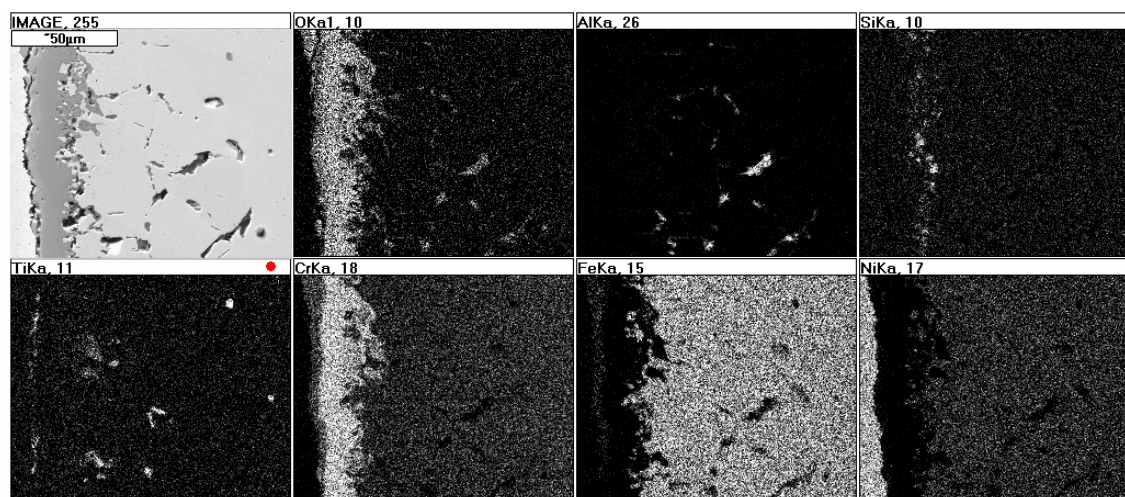


Fig. 7.7.5.11-SEM-SE x1000 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Si, Ti, Cr, Fe e Ni: Alloy 800H dopo 1000 ore di ossidazione a 950°C, sezione dell'ossido superficiale.

Le composizioni medie della zona sotto della scaglia superficiale della superlega non testata e dopo ogni tempo di permanenza a 750°C e 950°C sono elencate in tabella 7.7.5.1.

Temperatura (°C)	Tempo (ore)	Composizione (% in peso)					
		Fe	Cr	Ni	Si	Al	Ti
non testato		47,3	21,3	30,2	tracce	tracce	tracce
750	100	46,5	21,1	31,3	<1	tracce	tracce
	500	46,9	21	30,9	<1	tracce	tracce
	1000	47,8	20,2	30,8	<1	tracce	tracce
950	100	49,8	17,5	31,6	<1	tracce	tracce
	500	50,9	15,3	32,8	<1	<1	tracce
	1000	51	15,2	32,5	<1	<1	tracce

Tabella 7.7.5.1 – Composizione (% in peso) della zona sotto la scaglia superficiale della superlega Alloy 800H dopo la prova di ossidazione isoterma a 750° e 950°C.

A 750°C la composizione della zona sotto la scaglia rimane identica a quella del materiale non testato fino a 500 ore di prova; dopo 1000 ore la quantità di Cr diminuisce di un punto percentuale e parallelamente aumenta della stessa entità la percentuale di Fe.

A 950°C la diminuzione della percentuale di Cr e l'aumento di quelle di Ni, più limitato, e di Fe, più consistente, sono stati rivelati già dopo 100 ore di ossidazione; dopo 500 ore la quantità di questi elementi cambia ulteriormente, ma dopo 1000 ore non presenta nessun'altra variazione.

Nei profili di concentrazione, relativi al materiale ossidato per 500 ore a 750°C (fig. 7.7.5.12) e a 950°C (fig. 7.7.5.13) è visibile l'effetto che la diversa temperatura di prova ha sul contenuto in Cr e sull'estensione della zona di depauperamento di questo elemento. Infatti, mentre a 750°C la quantità di Cr da minore del 20% in peso ritorna a quella nominale entro pochi μm di distanza dal limite della scaglia superficiale, a 950°C il ritorno al valore della composizione nominale avviene in circa 70 μm . [135]

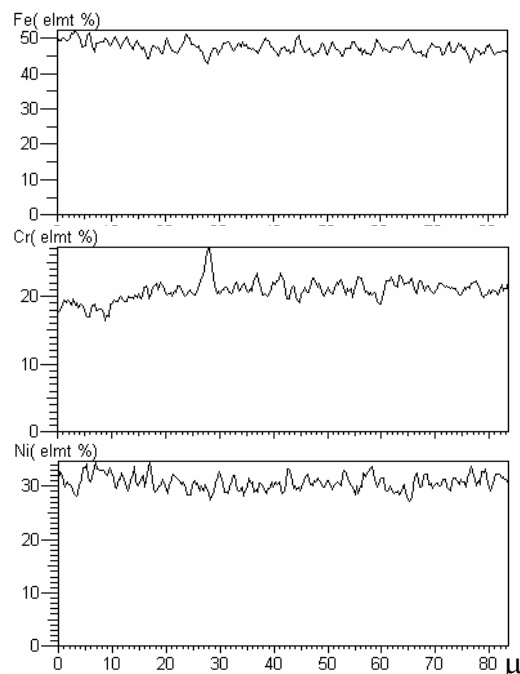
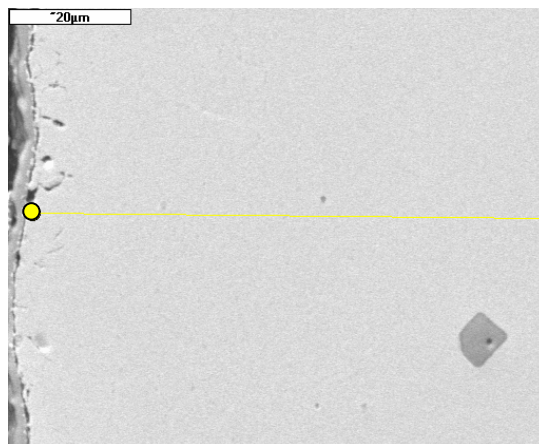


Fig. 7.7.5.12-SEM-BSE x1500 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 750°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 84 μm.

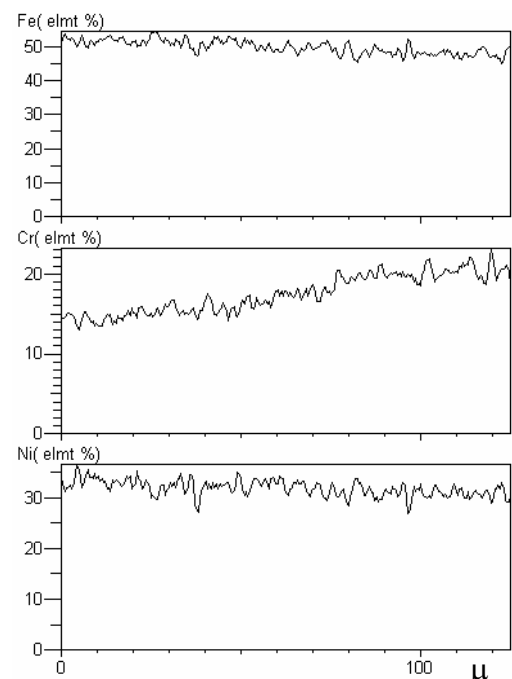
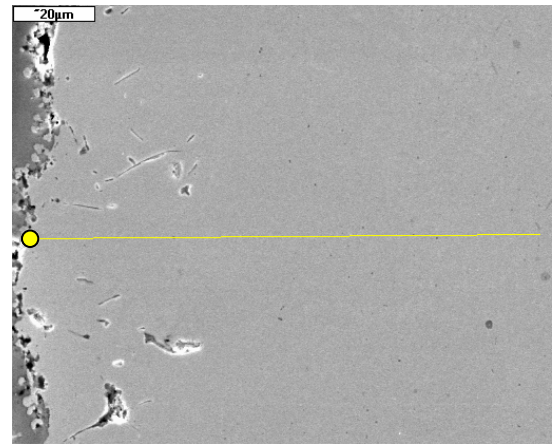


Fig. 7.7.5.13-SEM-SE x1000 e profilo di concentrazione di Fe, Cr e Ni: Alloy 800H dopo 500 ore di ossidazione a 950°C. Il marker giallo indica l'inizio della scansione; la lunghezza del profilo è di 125 μm.

7.8 Misure di peso, dello spessore della scaglia superficiale e della profondità di penetrazione dei prodotti di ossidazione

Per confrontare quantitativamente la risposta all'ossidazione dei materiali testati i campioni sono stati pesati prima e dopo la prova e lo spessore della scaglia superficiale e la profondità di penetrazione dei prodotti di ossidazione sono stati misurati mediante un programma di analisi d'immagine.

I campioni sono stati pesati senza asportare la scaglia superficiale con opportune procedure [134]. La variazione di peso così registrata è il risultato del bilanciamento di due processi con effetto opposto: la crescita della scaglia, che produce un aumento di peso del campione, e la descagliatura, che ne causa la diminuzione.

Per confrontare la variazione di peso dei materiali, la differenza di peso da prima a dopo la prova di ossidazione di ciascun campione è stata riportata all'unità di superficie. Nei grafici di fig. 7.8.1 e 7.8.2 è mostrato l'andamento della variazione di peso per unità di superficie in funzione del tempo di prova rispettivamente alla temperatura di 750°C e di 950°C. Da quest'ultimo grafico sono stati esclusi i dati dell'acciaio inossidabile AISI 304, che ha presentato, diversamente dagli altri materiali, una drastica diminuzione di peso. [135]

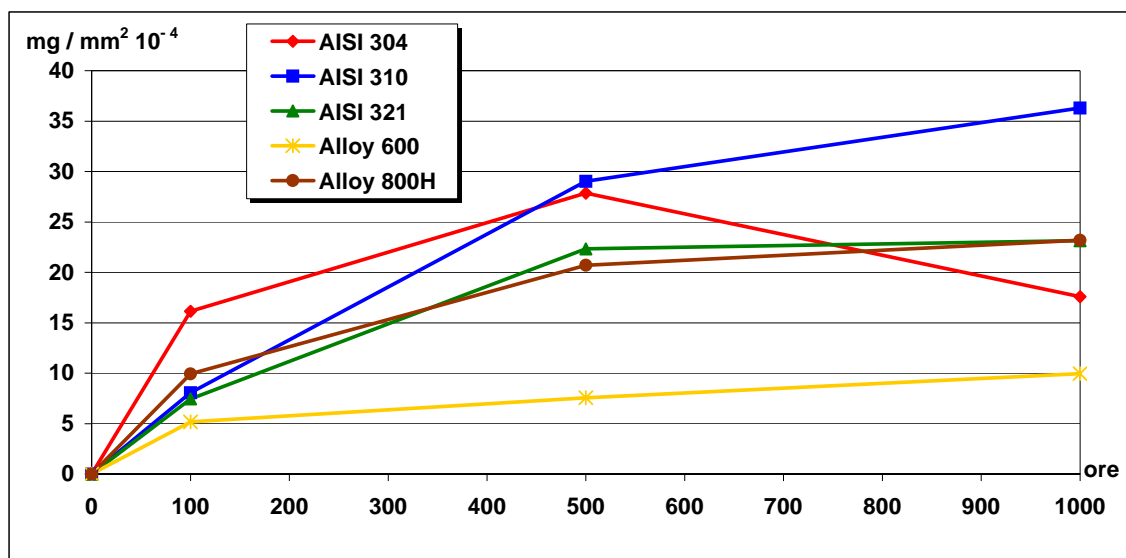


Fig. 7.8.1- Variazione di peso per unità di superficie in funzione del tempo di prova a 750°C

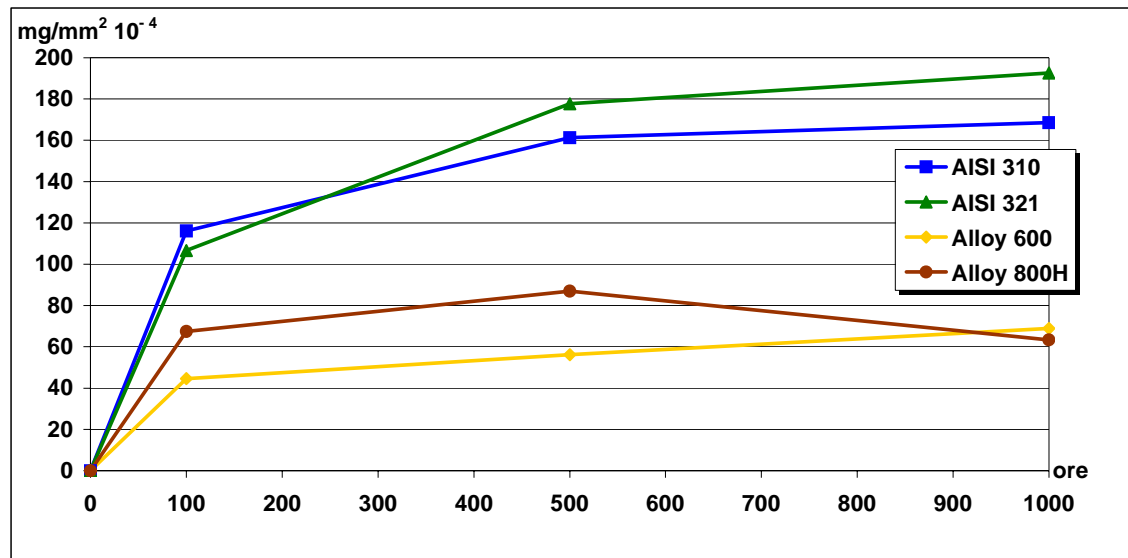


Fig. 7.8.2- Variazione di peso per unità di superficie in funzione del tempo di prova a 950°C

Sia a 750°C, sia a 950°C, gli acciai AISI 321 e AISI 310 e le superleghe Alloy 600 e Alloy 800 H presentano un aumento di peso in funzione del tempo dovuto alla formazione della scaglia superficiale di ossidi. Il peso dell'acciaio AISI 304, dopo un aumento entro le 500 ore, diminuisce ad entrambe le temperature a causa della descagliatura. Anche la lega Alloy 800H a 950°C presenta una diminuzione di peso in funzione del tempo a causa del distacco della scaglia superficiale, fenomeno già evidenziato dalle indagini metallografiche (fig. 7.7.5.9).

Ad entrambe le temperature la variazione di peso delle superleghe è stata inferiore a quella degli acciai inossidabili e il materiale che ha avuto l'aumento di peso più limitato nel tempo è stato la lega Alloy 600. A 750°C tuttavia le curve relative all'acciaio AISI 321 e alla superlega Alloy 800H sono quasi sovrapposte.

L'effetto della temperatura è stato quello di aumentare le variazioni di peso per tutti i materiali e di discriminare ulteriormente il comportamento degli acciai inossidabili e delle superleghe.

Ad entrambe le temperature, entro le prime 100 ore l'aumento di peso di tutti i materiali è più rapido rispetto a quello nel rimanente tempo di prova. Questo andamento coincide con quello dello spessore medio dell'ossido superficiale in funzione del tempo, che è mostrato in fig. 7.8.3, per la prova a 750°C, e fig. 7.8.4, per quella a 950°C. Da quest'ultimo grafico sono stati esclusi i valori dello spessore dell'ossido per l'acciaio AISI 304, per confrontare meglio gli altri materiali.

Nella tabella 6.6.1 sono riportati i valori dello spessore minimo, medio e massimo della scaglia superficiale, compresi quelli relativi all'acciaio AISI 304. [135]

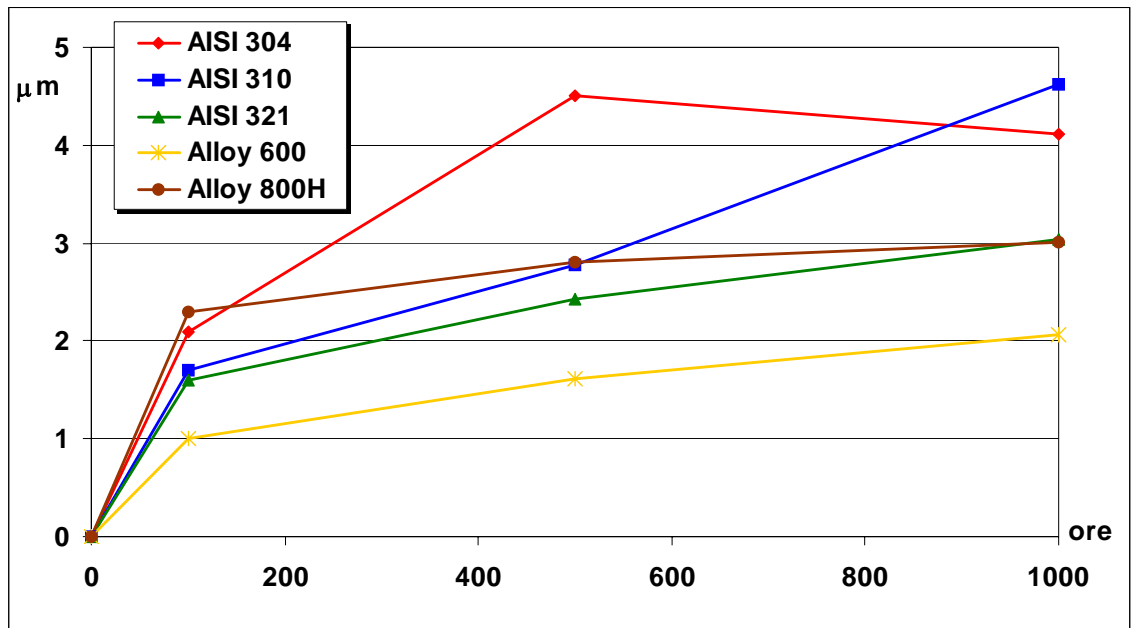


Fig. 7.8.3 - Spessore medio della scaglia superficiale di ossidi in funzione del tempo di prova a 750°C

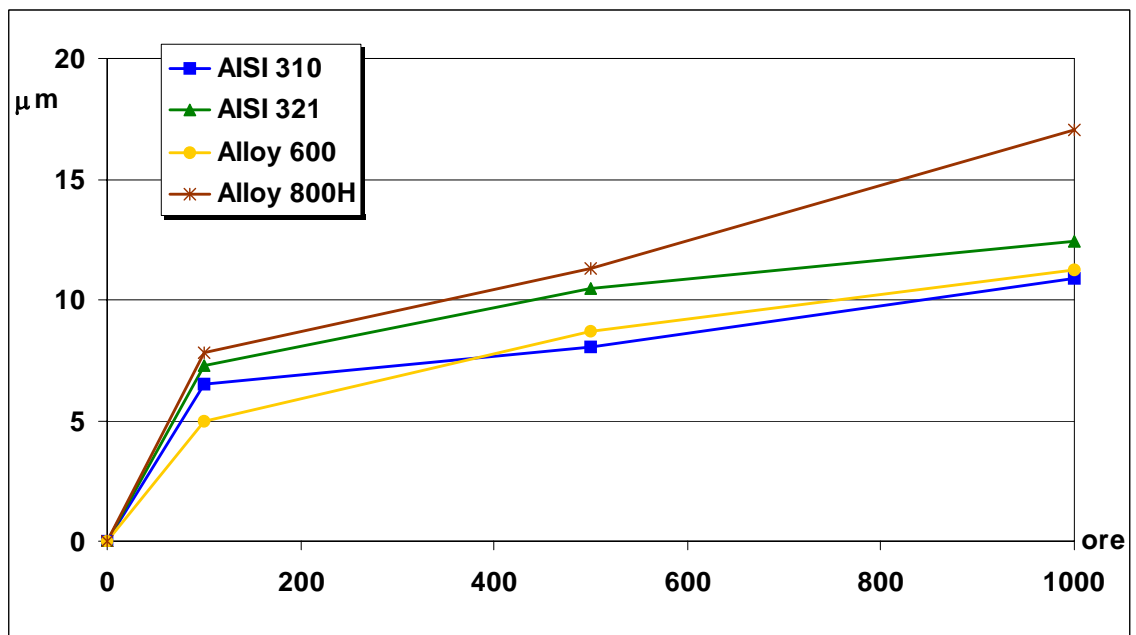


Fig. 7.8.4 - Spessore medio della scaglia superficiale di ossidi in funzione del tempo di prova a 950°C

Materiale	Tempo (ore)	Spessore scaglia superficiale (μm) dopo ossidazione a 750°C				Spessore scaglia superficiale (μm) dopo ossidazione a 950°C		
		min.	med.	mas.		min.	med.	mas.
AISI 304	100	0,2	2	8		2	7	16
	500	1	5	16		2	39	162
	1000	0,5	17	46		3	118	382
AISI 321	100	0,2	2	8		2	7	21
	500	1	2	9		1	11	27
	1000	0,2	3	12		0,3	12	38
AISI 310	100	0,2	2	7		0,2	7	20
	500	0,2	3	9		0,5	10	25
	1000	0,3	5	14		0,3	11	40
Alloy 600	100	0,2	1	5		0,2	5	11
	500	0,2	2	7		0,2	9	18
	1000	0,2	2	6		0,5	11	24
Alloy 800H	100	0,2	2	5		0,2	8	21
	500	0,2	3	15		0,2	11	34
	1000	0,2	3	8		0,5	17	46

Tabella 7.8.1 – Spessore minimo, medio e massimo (μm) della scaglia superficiale dei materiali sottoposti alla prova di ossidazione isoterma a 750°C e 950°C per ciascun tempo di esposizione

Aumentando sia il tempo, sia la temperatura di prova, lo spessore medio della scaglia superficiale cresce continuamente per gli acciai AISI 310 e 321 e per le superleghe. Per l'acciaio AISI 304 a 750°C lo spessore medio diminuisce dopo 1000 ore poiché il fenomeno della descagliatura si presenta in entità rilevante. A 950°C, come già dimostrato dalle indagini metallografiche (fig. 7.7.1.6, 7.7.1.8 e 7.7.1.9) la scaglia tende a crescere enormemente.

Le differenze fra i valori minimi e massimi dello spessore dell'ossido superficiale indicano che la descagliatura è avvenuta anche sugli altri materiali.

Il grafico dello spessore medio in funzione del tempo a 750°C mostra lo stesso andamento di quello della variazione di peso dei materiali alla stessa temperatura e la superlega Alloy 600 è il materiale che ha fornito i migliori risultati; a 950°C, diversamente dalle variazioni di peso, non è visibile una netta distinzione fra il comportamento degli acciai inossidabili e le superleghe.

È stata misurata la profondità di penetrazione dei prodotti di ossidazione all'interno del materiale sottostante la scaglia superficiale e i valori medi, massimi e minimi sono riportati in tabella 7.8.2 per ogni materiale a ciascun tempo di esposizione. L'andamento del valore medio in funzione del tempo è mostrato in fig. 7.8.5.

Materiale	Tempo (ore)	Profondità di penetrazione (μm) dopo ossidazione a 750°C				Profondità di penetrazione (μm) dopo ossidazione a 950°C		
		min.	med.	mas.		min.	med.	mas.
AISI 304	100	assente				0	8	17
	500					0	26	42
	1000					0	30	68
AISI 321	100	assente				0	15	24
	500					0	24	44
	1000					0	25	46
AISI 310	100	assente				0	9	20
	500					0	14	30
	1000					0	17	40
Alloy 600	100	assente				0	9	21
	500					0	16	37
	1000	0	3	6		0	16	42
Alloy 800H	100	assente				0	19	34
	500					0	37	97
	1000	0	5	11		15	63	118

Tabella 7.8.2 – Profondità di penetrazione minima, media e massima (μm) dei prodotti di ossidazione nei materiali sottoposti alla prova di ossidazione isoterma a 750°C e 950°C per ciascun tempo di esposizione

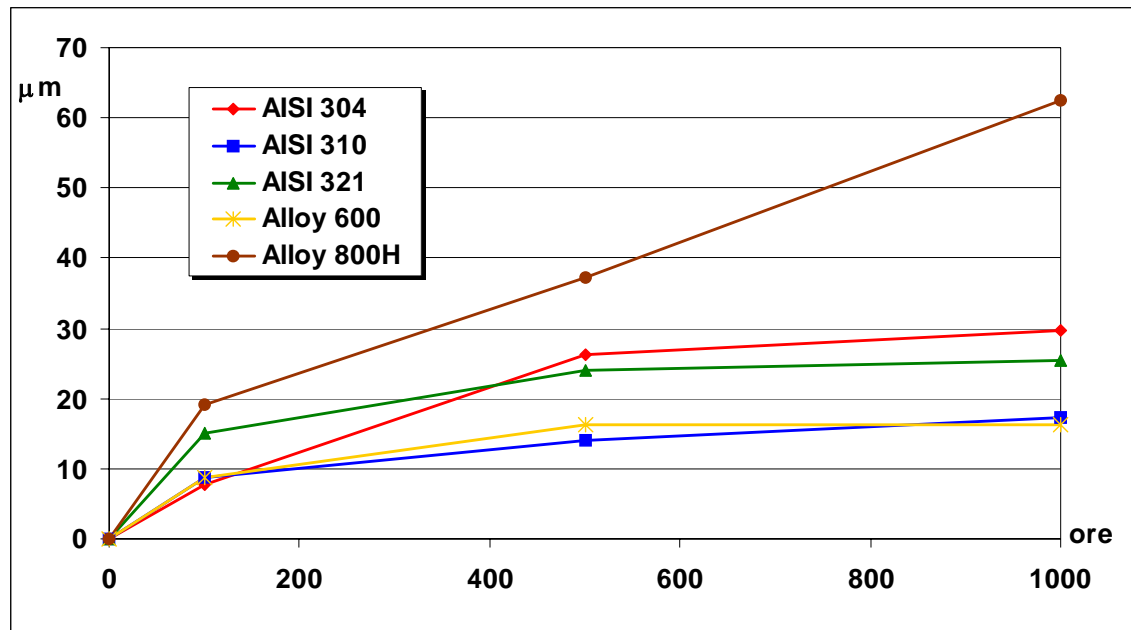


Fig. 7.8.5 – Profondità media di penetrazione dei prodotti di ossidazione in funzione del tempo di prova a 950°C

Come era già stato evidenziato dalle indagini metallografiche, la precipitazione lungo il bordo grano di prodotti di ossidazione è avvenuta in tutti i materiali per l'esposizione alla temperatura di 950°C, temperatura alla quale l'aumento del tempo di ossidazione ha provocato un aumento della profondità, come è visibile dal grafico di fig. 7.8.5. A 750°C la penetrazione interna è presente solo nelle superleghe dopo 1000 ore. Ad entrambe le temperature i prodotti di ossidazione hanno raggiunto la maggiore profondità nella superlega Alloy 800H. [135]

7.9 Confronto della risposta dei vari materiali testati alla prova di ossidazione a 750°C e 950°C

La caratterizzazione della scaglia superficiale e dei prodotti di ossidazione interna dei vari materiali, i dati ottenuti con le misure di metallografia quantitativa e le misure di peso hanno mostrato una diversa risposta dei vari materiali all'ossidazione alle due temperature scelte.

L'acciaio inossidabile AISI 304 è il materiale che ha dimostrato di avere una resistenza all'ossidazione più scarsa rispetto agli altri materiali ad entrambe le temperature. Il suo utilizzo alla temperatura di 950°C è del tutto da escludere sia per i dati trovati in letteratura [133], sia per i risultati ottenuti da queste prove, che hanno mostrato la formazione di una scaglia superficiale non protettiva spessa e stratificata e il progressivo abbassamento della quantità di cromo nella parte metallica sotto la scaglia in funzione del tempo, come mostrato in fig. 7.9.1. A 750°C l'acciaio AISI 304 ha mostrato variazioni molto più contenute del peso (fig. 7.8.1) e dello spessore della scaglia (fig. 7.8.3), nonostante un'evidente descagliatura di entità maggiore rispetto a quella degli altri materiali, una migliore morfologia della scaglia e la costanza della quantità di cromo nella zona sotto la superficie.

L'acciaio AISI 321 ha mostrato un comportamento all'ossidazione ad entrambe le temperature migliore rispetto a quello dell'acciaio AISI 304. Anche quest'acciaio comunque non è da utilizzare alla temperatura di 950°C, come consigliato in bibliografia [133]. In queste prove è stata evidenziata in particolare la progressiva diminuzione della quantità di cromo contenuta nel metallo sotto la scaglia superficiale fino a 1/3 di quella nominale (fig. 7.9.2).

L'acciaio AISI 310 ha fornito risultati migliori rispetto agli altri acciai alla temperatura di 950°C per quanto riguarda le variazioni di peso (fig. 7.8.2), lo spessore della scaglia superficiale (fig. 7.8.4) e la profondità di penetrazione interna dei prodotti di ossidazione (fig. 7.8.5); inoltre il consumo della quantità di cromo nella zona al di sotto la scaglia superficiale, riportata in fig. 7.9.3; è stato tale da abbassare la quantità di questo elemento di circa 4 punti percentuali, mantenendo così in lega una percentuale ampiamente superiore a quella richiesta per garantire la formazione di un ossido protettivo sull'acciaio.

Dai risultati ottenuti da queste prove la superlega Alloy 600 è quella che ha mostrato la più alta resistenza all'ossidazione ad entrambe le temperature. [135]

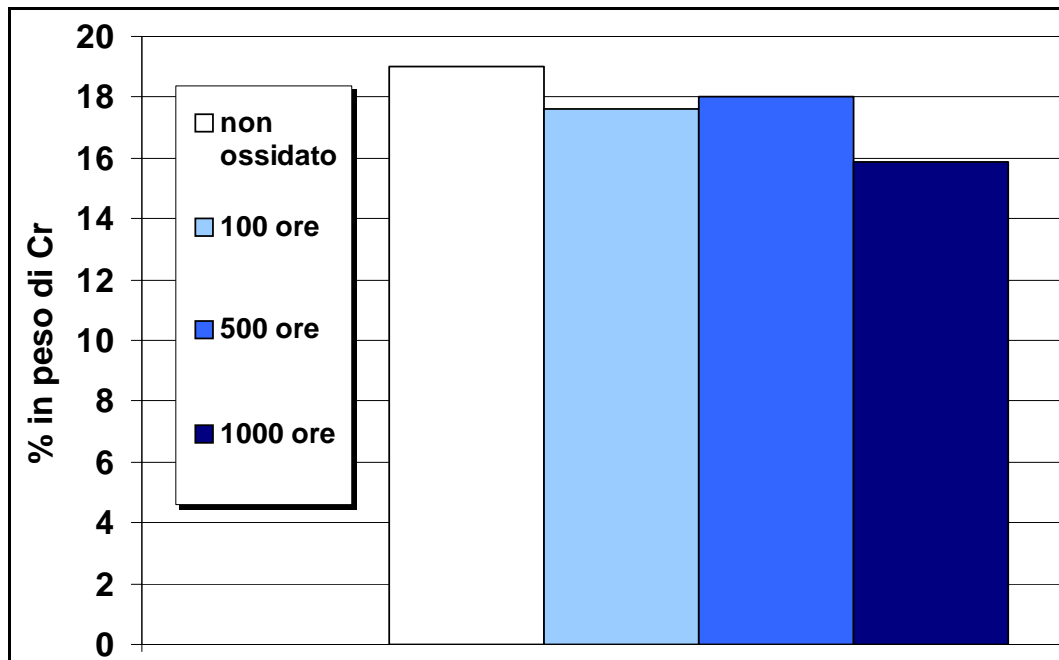


Fig. 9.7.1 – Quantità di Cr (% in peso) contenuta nella zona al di sotto della scaglia superficiale nell'acciaio AISI 304 dopo ossidazione a 950°C

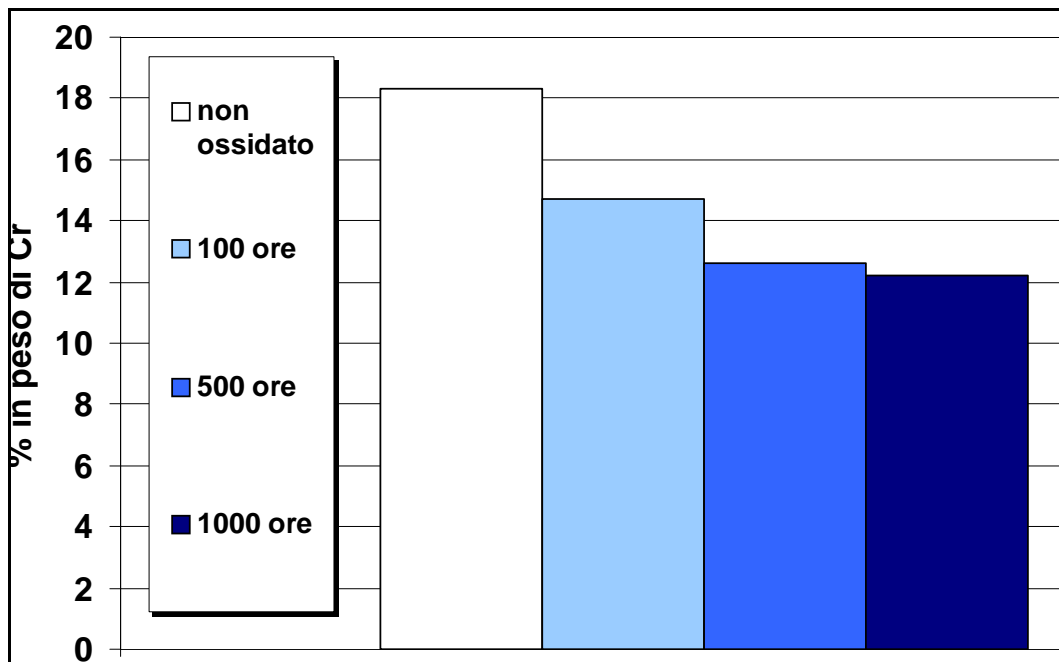


Fig. 9.7.2 – Quantità di Cr (% in peso) contenuta nella zona al di sotto della scaglia superficiale nell'acciaio AISI 321 dopo ossidazione a 950°C

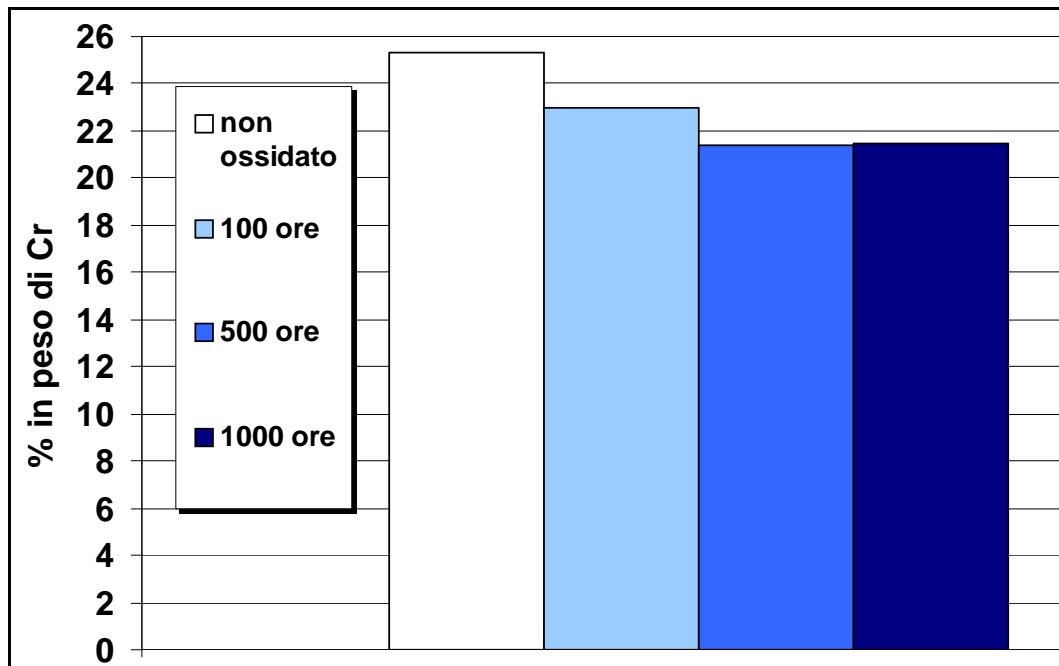


Fig. 9.7.3 – Quantità di Cr (% in peso) contenuta nella zona al di sotto della scaglia superficiale nell'acciaio AISI 310 dopo ossidazione a 950°C

7.10 Tabelle riepilogative

MATERIALE TEMPERATURA	FASI PRESENTI	PARTICOLARITÀ
AISI 304 Stato di fornitura	Austenite, ferrite δ allungata nella direzione di laminazione	
AISI 304 – 750°C	Austenite, ferrite δ allungata nella direzione di laminazione, carburi a bordo grano	La ferrite δ tende a diminuire con l'aumento del tempo di permanenza
AISI 304 – 950°C	Austenite carburi a bordo grano	
AISI 321 Stato di fornitura	Austenite, ferrite δ allungata nella direzione di laminazione nitruri di Ti	
AISI 321 – 750°C	Austenite, ferrite δ nitruri di Ti	La ferrite δ non tende a diminuire con l'aumento del tempo di permanenza
AISI 321 – 950°C	Austenite, nitruri di Ti	Forte crescita del grano austenitico con l'aumento del tempo di permanenza, iniziando da sotto la superficie fino ad estendersi a tutto lo spessore
AISI 310 Stato di fornitura	Austenite, carburi a bordo grano	
AISI 310 – 750°C	Austenite Fase σ carburi	Concentrazione di fase σ sotto la superficie
AISI 310 – 950°C	Austenite Fase σ carburi	Sotto la superficie crescita del grano austenitico, le cui dimensioni aumentano con l'aumento del tempo di permanenza
Alloy 600 Stato di fornitura	Austenite, nitruri di Ti bandosità per segregazione di carburi carburi a bordo grano	
Alloy 600 – 750°C	Austenite, nitruri di Ti bandosità per segregazione di carburi carburi a bordo grano	
Alloy 600 – 950°C	Austenite, nitruri di Ti carburi prevalentemente a bordo grano	Sotto la superficie crescita del grano austenitico
Alloy 800H Stato di fornitura	Austenite, nitruri di Ti carburi a bordo grano	
Alloy 800H – 750°C	Austenite, nitruri di Ti carburi a bordo grano	
Alloy 800H – 950°C	Austenite, nitruri di Ti carburi a bordo grano	

Tabella 7.10.1 – Caratteristiche microstrutturali dei materiali esaminati

Capitolo 7 – Caratterizzazione sperimentale del comportamento ad ossidazione ad alta temperatura di alcuni materiali tipo

Materiale e temperatura	Scaglia superficiale		Penetrazione interna	
	Morfologia	Composizione	Morfologia	Composizione
AISI 304 750°C	Ossido sottile compatto con ispessimenti con porosità e cricche	Ossido di Cr (adiacente al materiale base), ossido di Fe (verso esterno), ossido di Mn. Descagliatura		
AISI 304 950°C	Ossido di spessore non uniforme con porosità e cricche molto estese	Ossido di Cr (adiacente al materiale base), ossido di Fe (verso esterno), ossido di Mn. Dopo 500 ore presenza di particelle di Ni metallico nella scaglia. Descagliatura Dopo 1000 ore nitrurazione inter- e intra- granulare agli spigoli del campione	Inter-granulare	Ossido di Si
AISI 321 750°C	Ossido sottile compatto con locali ispessimenti	Ossido di Cr (verso materiale base), ossido di Mn e ossido di Fe. Dopo 500 ore presenza di ossido di Si quasi continuo a contatto con il materiale base		
AISI 321 950°C	Ossido abbastanza compatto con porosità e cricche nella parte più esterna	Ossido di Cr (verso materiale base) costituente la parte compatta, ossido di Mn nella parte esterna porosa. L'ossido di Si a contatto con il materiale base non è continuo. Poco ossido di Fe e ossido di Ti. Descagliatura	Inter-granulare	Ossido di Si
AISI 310 750°C	Ossido sottile e compatto di spessore abbastanza uniforme	Ossido di Cr (verso materiale base), ossido di Mn e poco ossido di Fe. Dopo 500 ore presenza di ossido di Si continuo a contatto con il materiale base		
AISI 310 950°C	Ossido in generale compatto con qualche porosità. Presenza di cricche.	Ossido di Cr (verso materiale base), ossido di Mn e poco ossido di Fe. Ossido di Si a contatto con il materiale base non è continuo. Descagliatura	Inter-granulare	Ossido di Si
Alloy 600 750°C	Ossido sottile di spessore uniforme, abbastanza compatto con qualche porosità.	Principalmente ossido di Cr, poco ossido di Al, Ti, Fe e Si.		
Alloy 800H 750°C	Ossido sottile di spessore uniforme, abbastanza compatto	Principalmente ossido di Cr, concentrato verso il materiale base; ossido di Fe verso superficie; presenza di ossido di Si continuo a contatto con il materiale base; poco ossido di Al e Ti		
Alloy 800H 950°C	Ossido abbastanza compatto verso materiale base, verso la superficie presenza di cricche	Principalmente ossido di Cr, concentrato verso il materiale base; ossido di Fe verso superficie; presenza di ossido di Si non continuo a contatto con il materiale base; poco ossido di Ti e Al. Descagliatura	Inter-granulare	Ossido di Al

Tabella 7.10.2 – Caratteristiche dei prodotti di ossidazione dei materiali esaminati

7.11 Prove di ossidazione in aria a 1050°C

In seguito alla caratterizzazione dei materiali AISI 304, AISI321 AISI310 Alloy 600 ed Alloy 800H alle temperature di 750 e 950 °C, si è proceduto con una nuova campagna sperimentale di prove di ossidazione alla temperatura di 1050°C al fine di iniziare la caratterizzazione di materiali metallici più innovativi attualmente disponibili, al limite delle loro temperature di impiego.

Si deciso in questa seconda campagna di testare tre superleghe a base nichel Inconel 602CA Inconel 693 ed Nimonic 105 ed una superlega ODS, PM 2000.

Tali materiali sono stati scelti non solo perché sono resistenti ad ossidazione ma anche perché sono quelli che si ritiene siano particolarmente resistenti in ambienti corrosivi ad alta temperatura.

In una campagna sperimentale ancora in corso, infatti, tali materiali sono stati esposti in una sezione di prova a fumi di combustione a 1400°C provenienti da un forno fusore per la produzione del vetro.

COMPOSIZIONE CHIMICA (% in peso) (*Mean % per Field)

	Inconel 602CA	Inconel 693	Nimonic 105	ODS PM 2000
Fe	9.5	2,5-6	1 max	Balance
Cr	25	27-31	14-15.7	20
Al	2.2	2,5-4	4.5-4.9	5.5
Mo	-	-	4.5-5.5	-
Co	-	-	18-22	-
Zr	Tracce	-	0.15 max	-
Ni	63	-	Balance	-
Ti	Tracce	1 max	0.9-1.5	0.5
B	-	-	0.003-0.01	-
C	0.18	0.15 max	0.12 max	-
Cu	-	0.5 max	0.2 max	-
Mn	-	1 max	1 max	-
Si	Tracce	0.5 max	1 max	-
S	-	0.01 max	0.01 max	-
Nb	-	0,5-2,5	-	-
Y₂O₃	-	-	-	0.5

Tabella 7.11.1- Composizione materiali testati a 1050°C

La lega PM 2000 è un ODS ferritico (vedi cap. 6) ed è attualmente il materiale metallico resistente alle temperature più elevate, l’Inconel 602CA e l’Inconel 693 sono leghe a base nichel che si differenziano per i vari elementi alliganti: l’Inconel 602CA contiene un’alta percentuale di cromo l’Inconel 693 è una lega di formulazione più recente caratterizzata da una percentuale più alta di alluminio e cromo.

Il Nimonic 105 invece ha come alligante caratteristico il cobalto, in una percentuale del 20%. Le composizioni dei materiali provati sono indicati in tabella 7.11.1.

Le modalità di prova e le procedure sperimentali sono le stesse impiegate per le prove alle temperature più basse: ossidazione isoterma in forno a camera della durata complessiva di 2000 ore; fermate intermedie sono state effettuate anche dopo 100, 500 e 1000 ore per seguire l’evoluzione dell’attacco ossidativo sui materiali.

I campioni, dopo la prova di ossidazione, sono stati ricoperti di nichel per via chimica, al fine di proteggere la scaglia superficiale dalle successive operazioni di preparazione dei campioni.

Dopo la nichelatura i campioni sono stati sezionati secondo un piano perpendicolare al loro spessore. Dopo l’inglobatura a caldo in resina conduttrice, queste sezioni sono state preparate per l’osservazione metallografica.

La caratterizzazione della scaglia superficiale e della microstruttura dei materiali è stata eseguita mediante microscopia ottica, analisi di immagine, microscopia elettronica a scansione e microanalisi EDS.

Le prove di ossidazione isoterma sono state realizzate nei laboratori dell’ Ansaldo Ricerche di Genova.

Inconel 602CA

La microstruttura del Inconel 602CA nello stato di fornitura, come lamiera, (Fig. 7.11.1) si presenta omogenea, caratterizzata da grani austenitici e da carburi e fase σ situati prevalentemente a bordo grano .

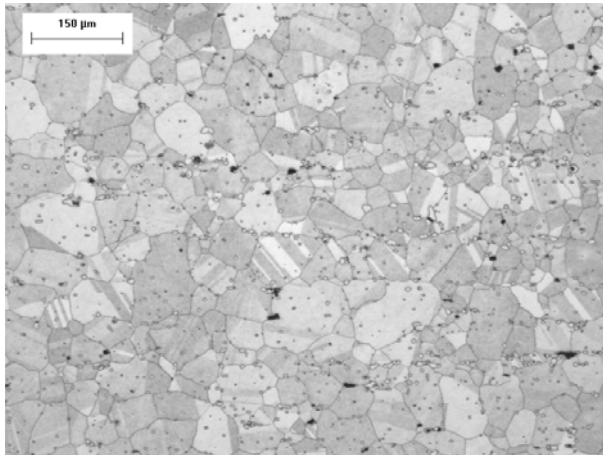


Fig. 7.11.1-MO 100x - Stato di fornitura

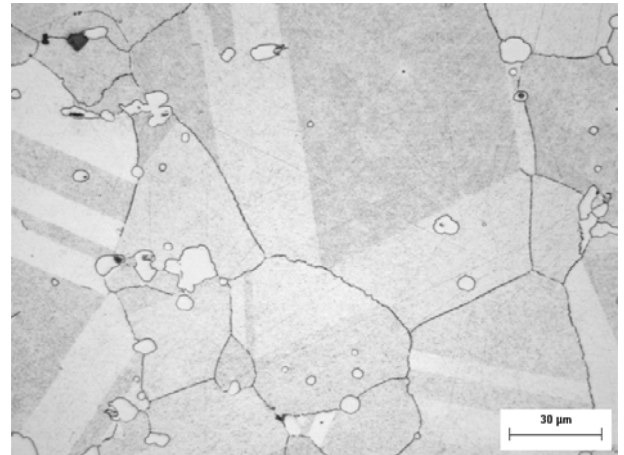


Fig. 7.11.2-MO 500x - Stato di fornitura

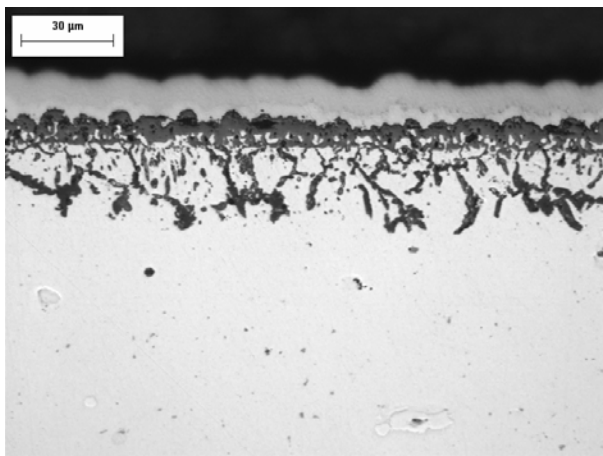


Fig. 7.11.3-MO 500x - Dopo 100 h

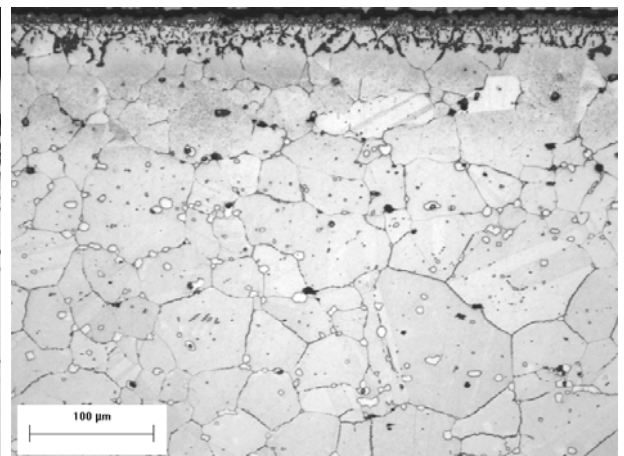


Fig. 7.11.4-MO 200x - Dopo 100 h

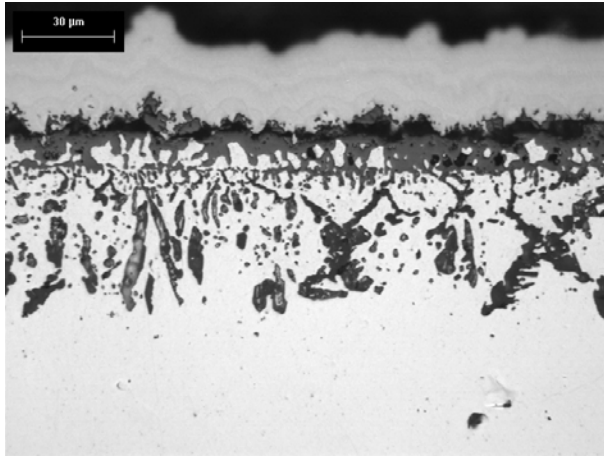


Fig. 7.11.5-MO 500x - Dopo 500 h

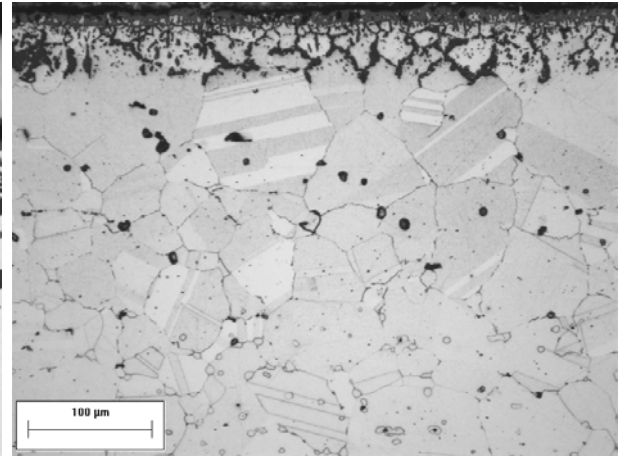


Fig. 7.11.6-MO 200x - Dopo 500 h

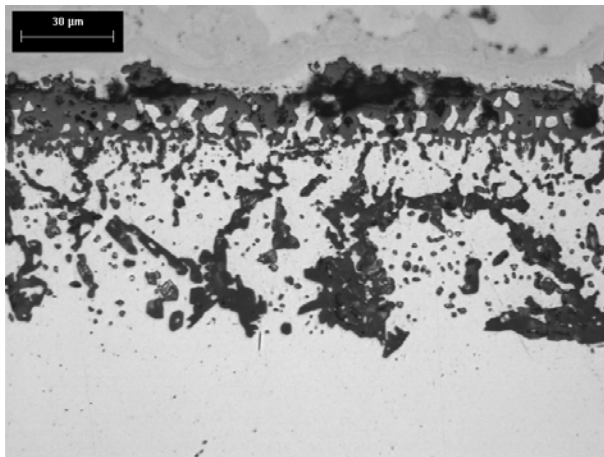


Fig. 7.11.7-MO 500x - Dopo 1000 h

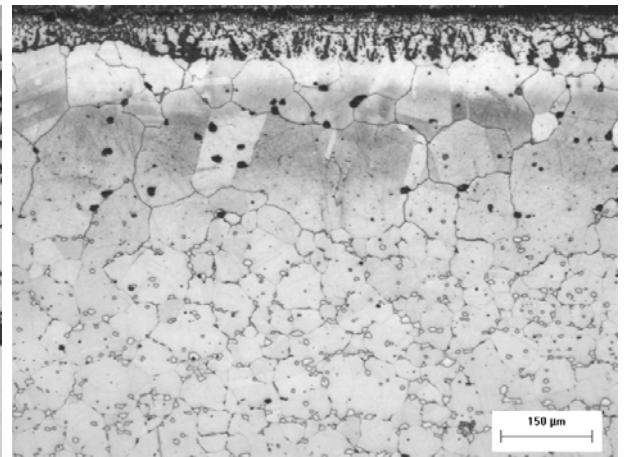


Fig. 7.11.8-MO 100x - Dopo 500 h

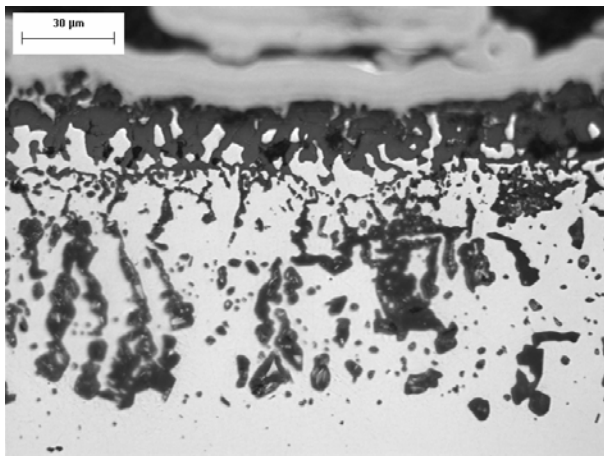


Fig. 7.11.9-MO 500x - Dopo 2000 h

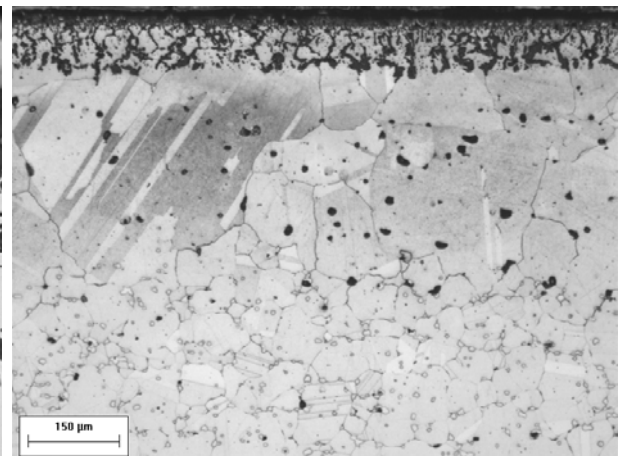


Fig. 7.11.10-MO 100x - Dopo 2000 h

La lega Inconel 602CA durante l'ossidazione a 1050°C produce uno strato di ossido non compatto che dopo 500 ore inizia a descagliare come visibile dalla diminuzione del peso.

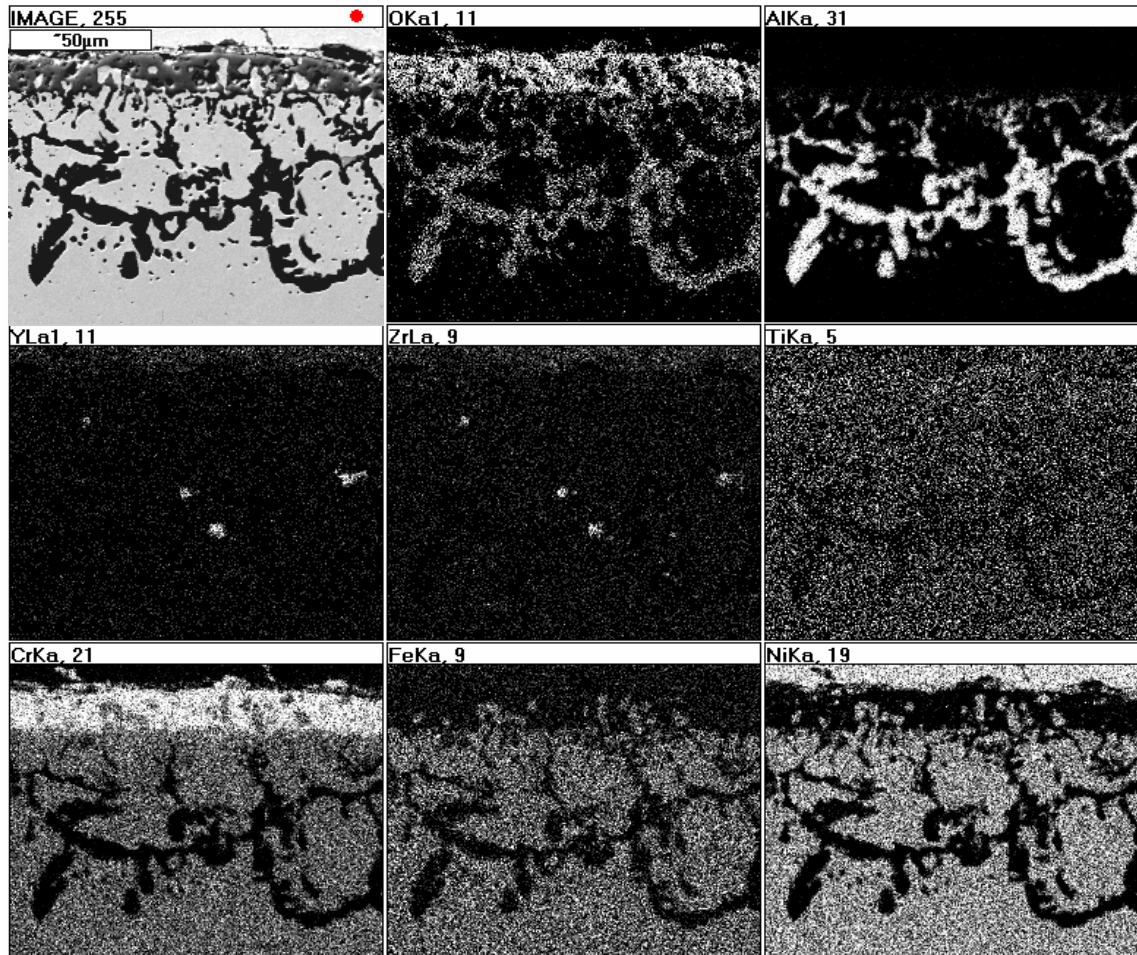


Fig. 7.11.11-SEM-BSE x1000 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Y, Zr, Ti Cr, Fe e Ni

Indipendentemente dalla durata la prova di ossidazione statica ha causato la formazione di una scaglia di ossido superficiale costituita principalmente da ossido di cromo, mentre internamente è precipitato dell'ossido di alluminio come visibile dalla mappa rX di distribuzione degli elementi in fig. 7.11.11, relativa al materiale dopo 1000 ore di prova.

L' attacco metallografico ha permesso di mettere in relazione la microstruttura della lega con l'ossidazione interna: si vede che l'ossido di alluminio si forma al bordo del grano.

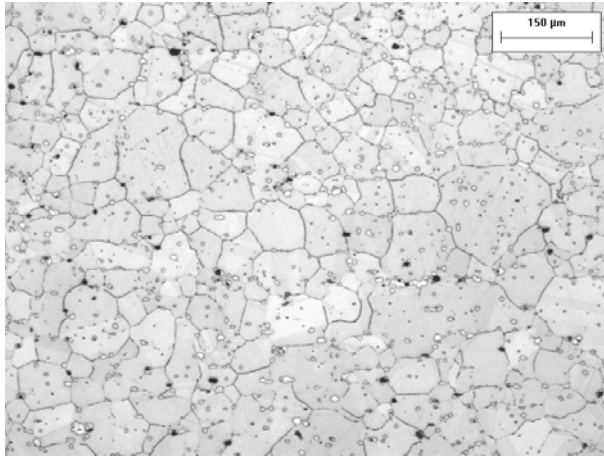


Fig. 7.11.12-MO 100x - Dopo 100 h

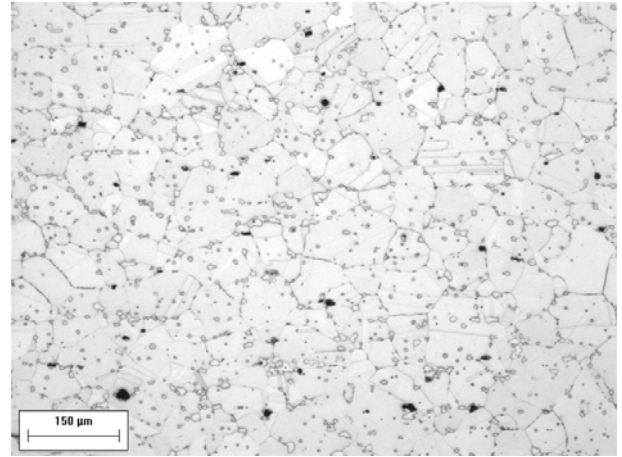


Fig. 7.11.13-MO 100x - Dopo 2000 h

Mentre sotto la superficie è avvenuto un accrescimento del grano, il soggiorno ad alta temperatura non ha provocato variazioni della microstruttura nel bulk del materiale. (Fig. 7.11.12 e 7.11.13)

Inconel 693

La microstruttura dell'Inconel 693 nello stato di fornitura, come tubo seamless, è caratterizzata da grani austenitici e da carburi precipitati a bordo grano e all'interno del grano orientati secondo la direzione di estrusione (Fig. 7.11.14 e 7.11.15).

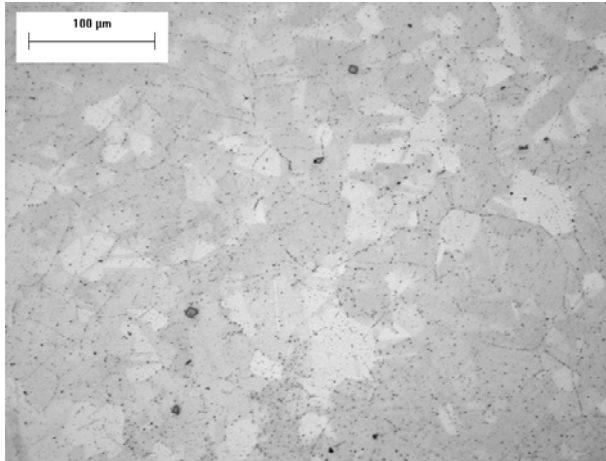


Fig. 7.11.14-MO 200x - Stato di fornitura

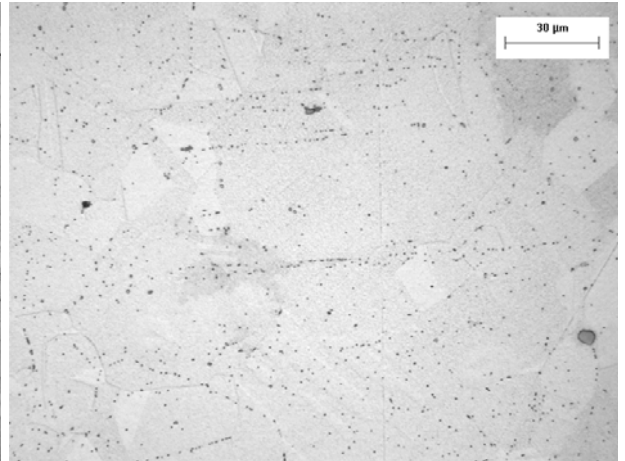


Fig. 7.11.15-MO 500x - Stato di fornitura

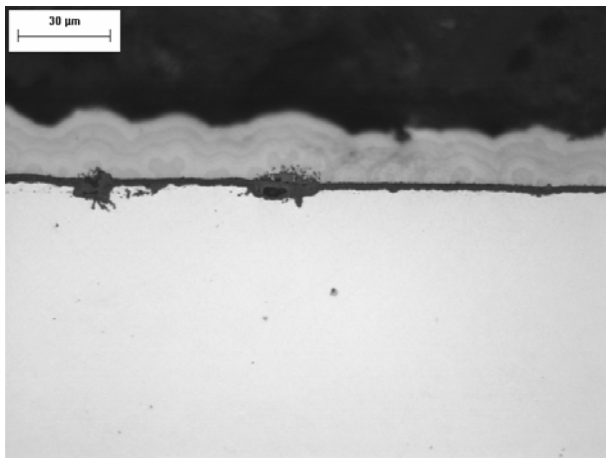


Fig. 7.11.16-MO 500x - Dopo 100 h

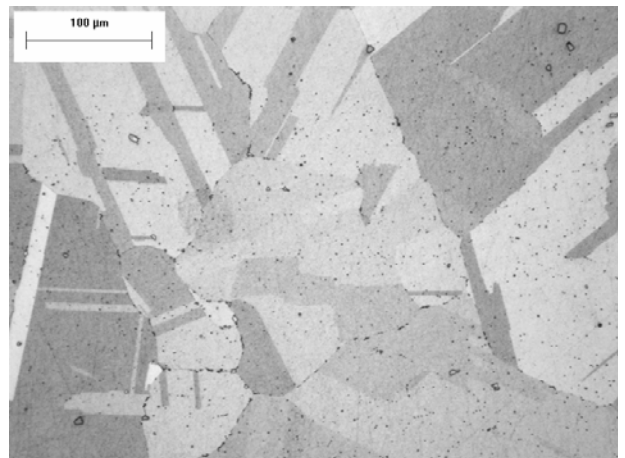


Fig. 7.11.17-MO 200x - Dopo 100 h

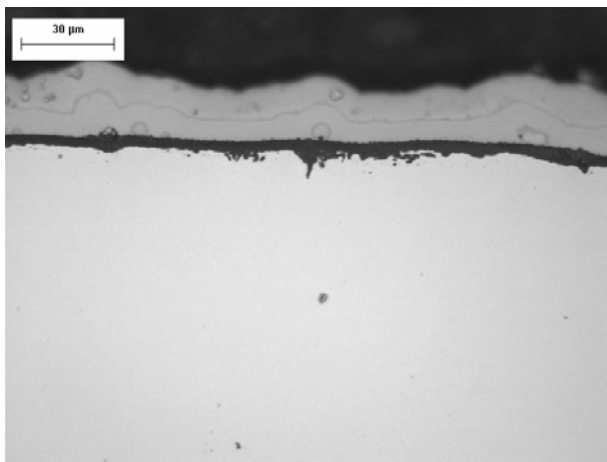


Fig. 7.11.18-MO 500x - Dopo 500 h

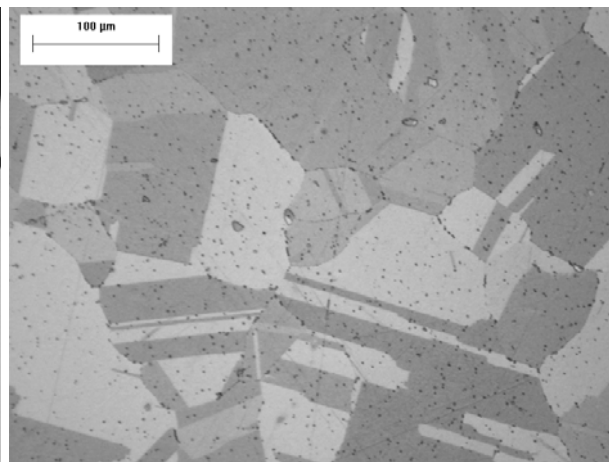


Fig. 7.11.19-MO 200x - Dopo 500 h

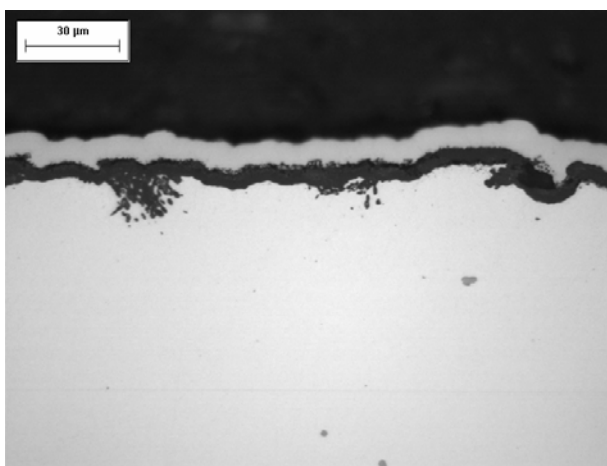


Fig. 7.11.20-MO 500x - Dopo 1000 h

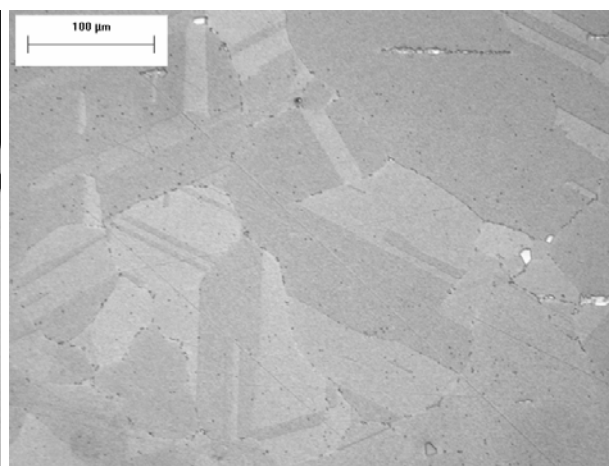


Fig. 7.11.21-MO 200x - Dopo 1000 h

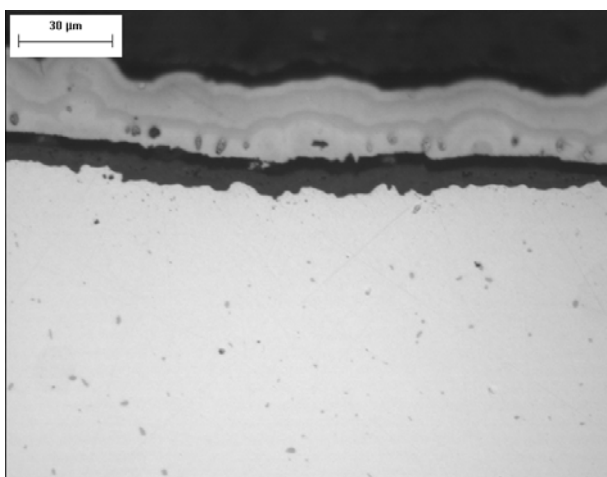


Fig. 7.11.22-MO 500x - Dopo 2000 h

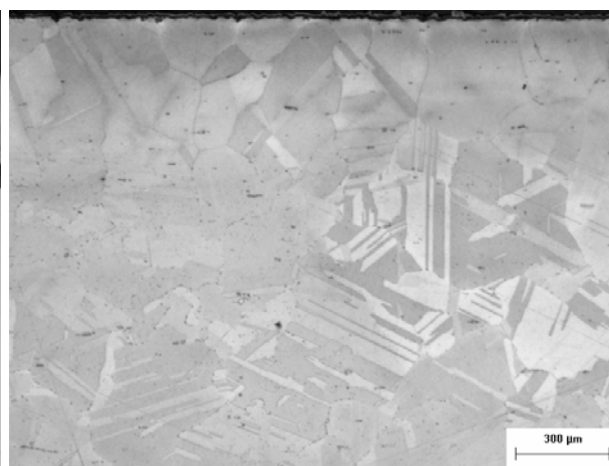


Fig. 7.11.23-MO 50x - Dopo 2000 h

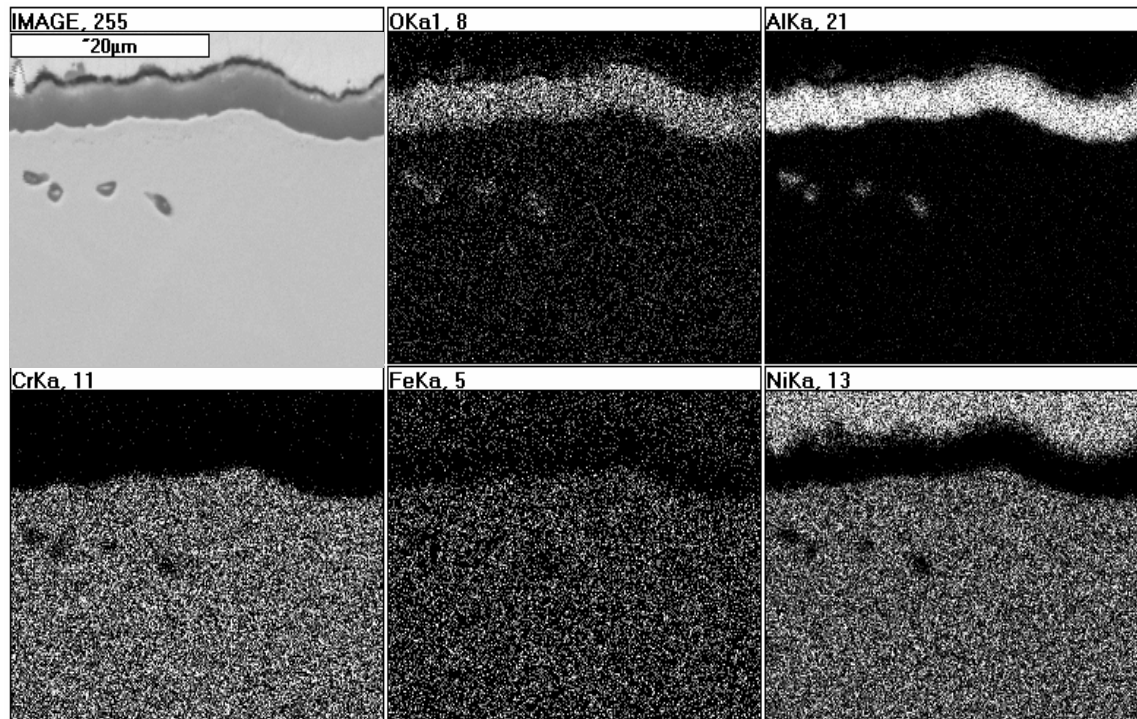


Fig. 7.11.24-SEM-BSE x3500 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Cr, Fe e Ni

Sulla superficie si crea una scaglia sottile compatta e non porosa costituita da ossido di alluminio come si vede a maggior ingrandimento in fig.7.11.25

L'alta temperatura ha provocato un notevole ingrossamento del grano del materiale già dopo 100 ore

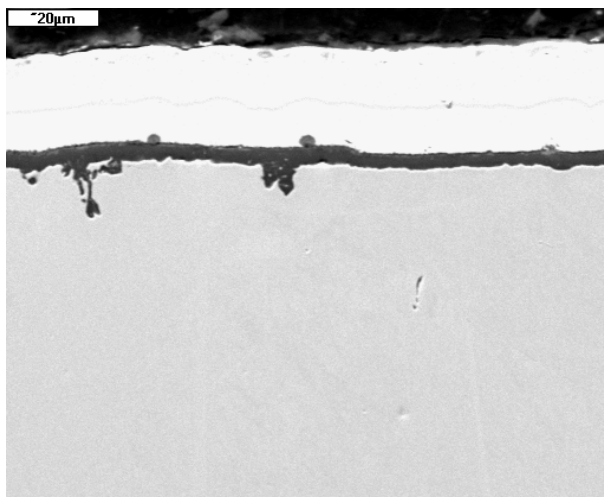


Fig. 7.11.25- SEM-BSE x1000

Nimonic 105

La microstruttura del Nimonic 105 fornito sotto forma di lamiera, è costituita da grani austenitici con carburi a bordo grano e altri carburi di dimensioni maggiori allineati secondo la direzione di laminazione (fig. 7.11.26 e 7.11.27).

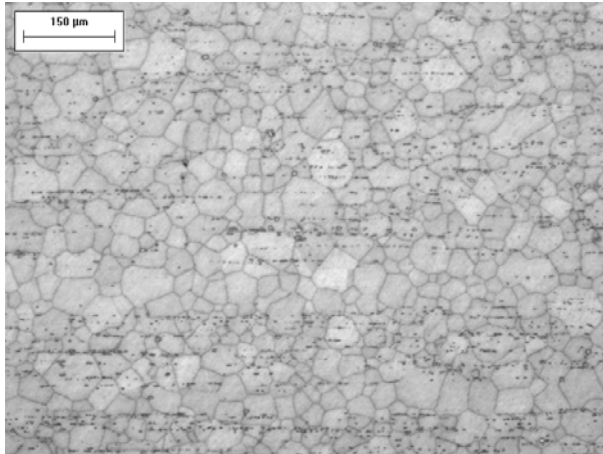


Fig. 7.11.26-MO 200x - Stato di fornitura

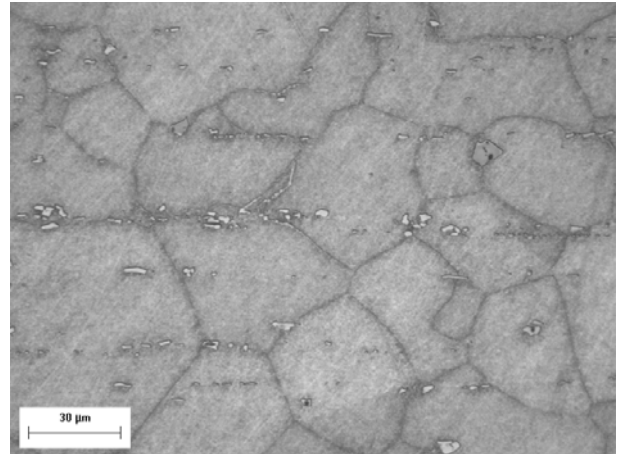


Fig. 7.11.27-MO 500x - Stato di fornitura

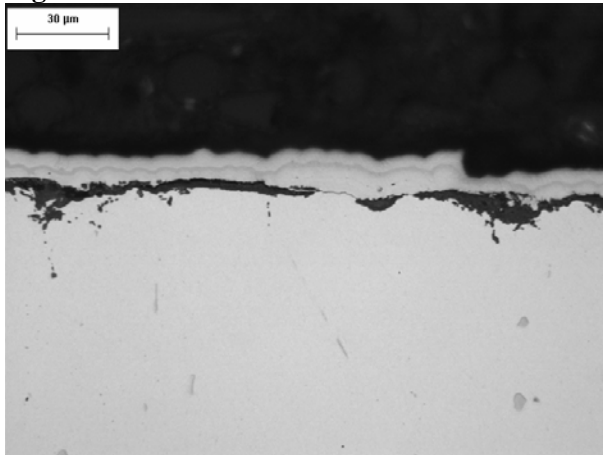


Fig. 7.11.28-MO 500x - Dopo 100 h

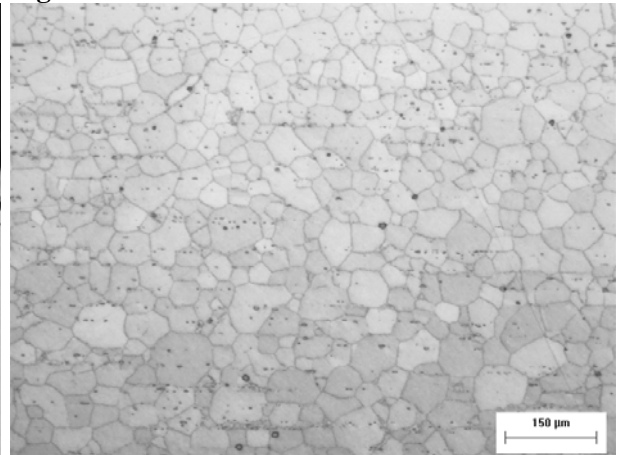


Fig. 7.11.29-MO 500x - Dopo 100 h

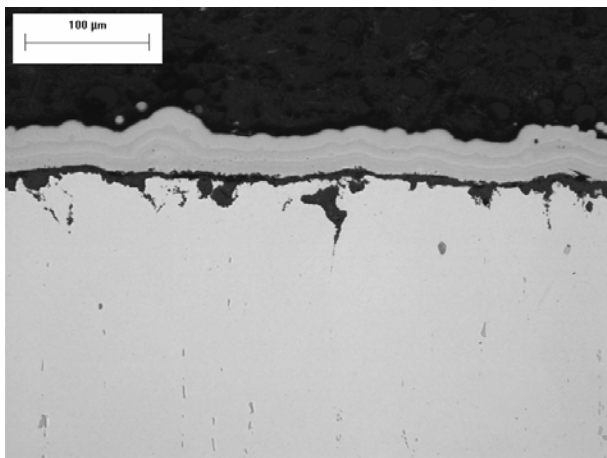


Fig. 7.11.30-MO 200x - Dopo 500 h

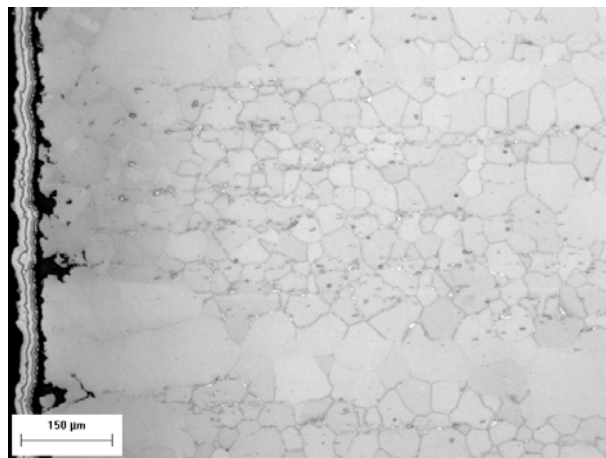


Fig. 7.11.31-MO 100x - Dopo 500 h

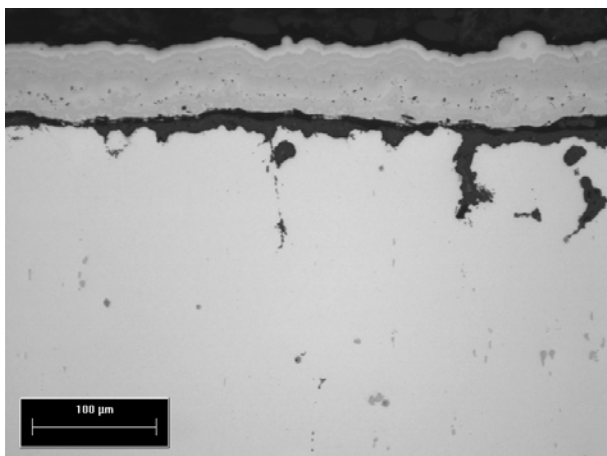


Fig. 7.11.32-MO 200x - Dopo 1000 h

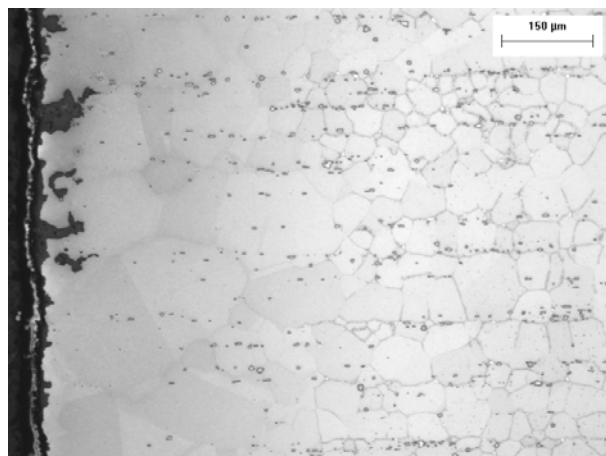


Fig. 7.11.33-MO 100x - Dopo 1000 h

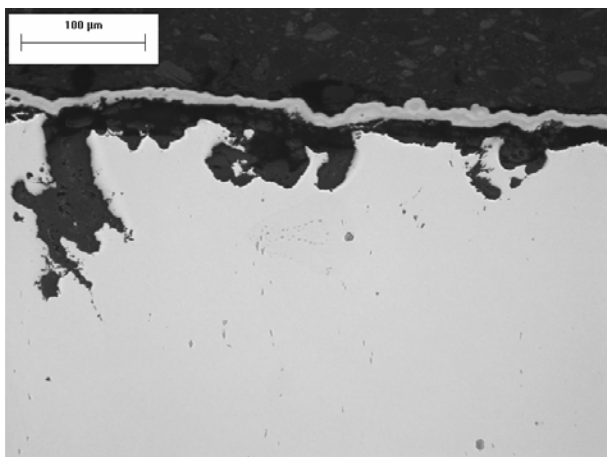


Fig. 7.11.34-MO 200x - Dopo 2000 h

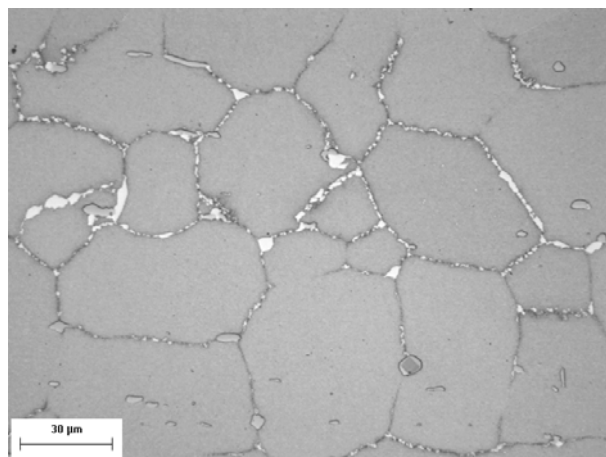


Fig. 7.11.35-MO 500x - Dopo 2000 h

Il Nimonic 105 presenta un scaglia di ossido non molto compatta ed omogenea segni di descagliature sono evidenti già dopo 100ore in essa si distinguono delle porosità di dimensione variabili massicce penetrazioni interne avvengono lungo il bordo grano di dimensioni variabili come visibile nelle fig. 7.11.28-7.11.35 relative al materiale dopo 100 ore

Come evidente dalla mappa d distri degli elem la scagli supref è composta all' esterno è costituita da ossidi di titanio e cromo mentre nell a pasrte più interna dda ossi di di alluminio il soggiornoi ad alta temper at ha provocato un ingrossamentyo del granop al disotto della superficie della lamiera vedi fig 7.11.36

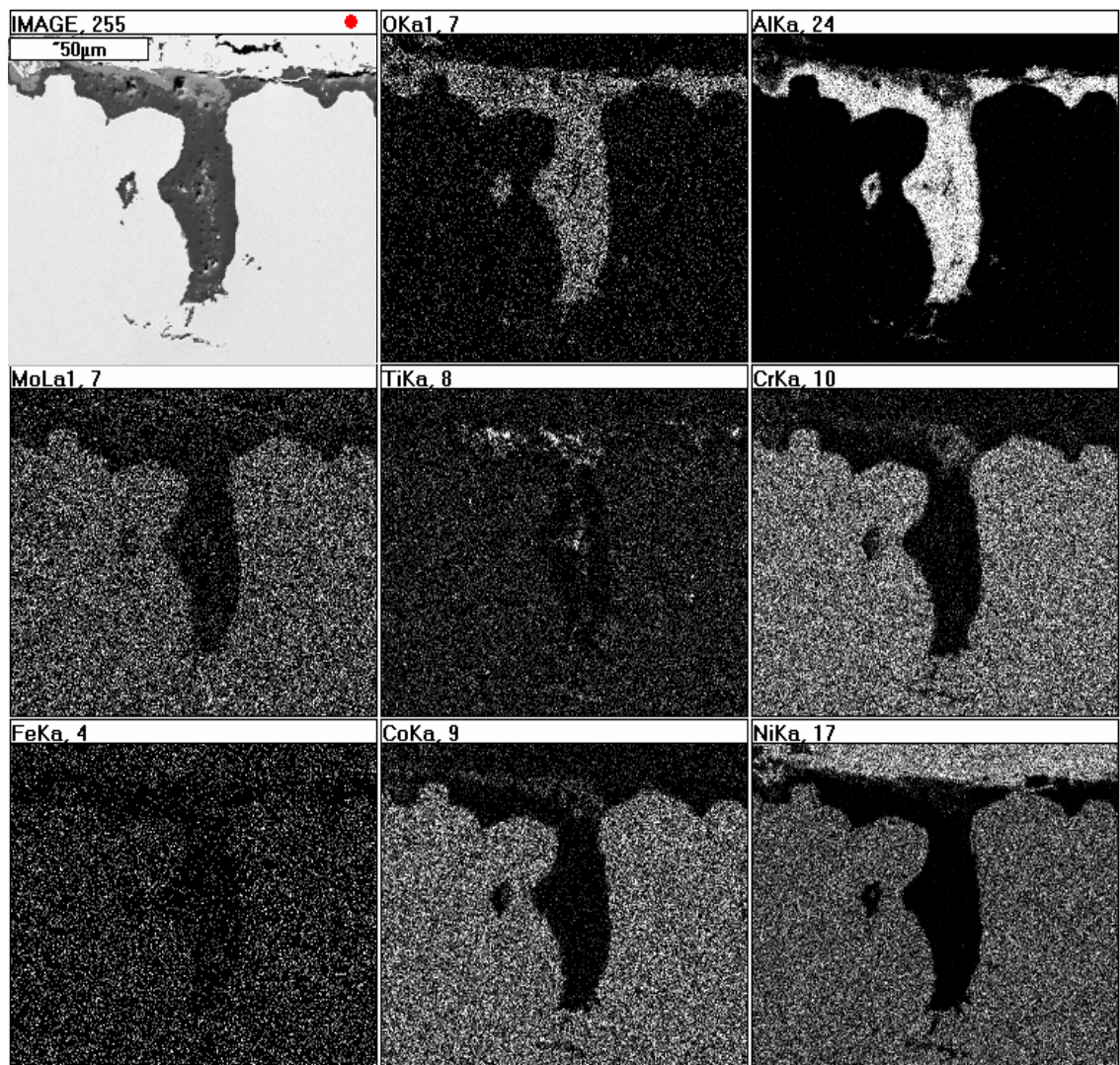


Fig. 7.11.36-SEM-BSE x1000 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Mo,Ti, Cr, Fe e Ni

PM2000

La lega PM 2000 presenta, a causa del processo di laminazione, una struttura disomogenea: ed anisotropa

I grani sono allungati nella direzione di laminazione, al centro sono molto grandi mentre sotto la superficie sono di dimensioni minori (Fig. 7.11.37 e 7.11.38). Sono visibili le paricelle di ossido di Ittrio (Y_2O_3) disperse nella matrice metallica.

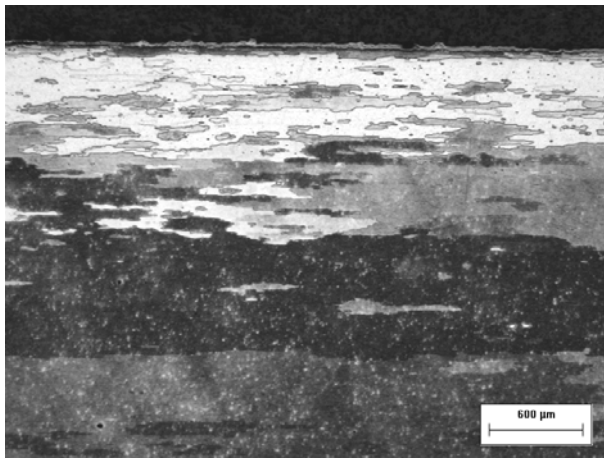


Fig. 7.11.37-MO 25x - Stato di fornitura

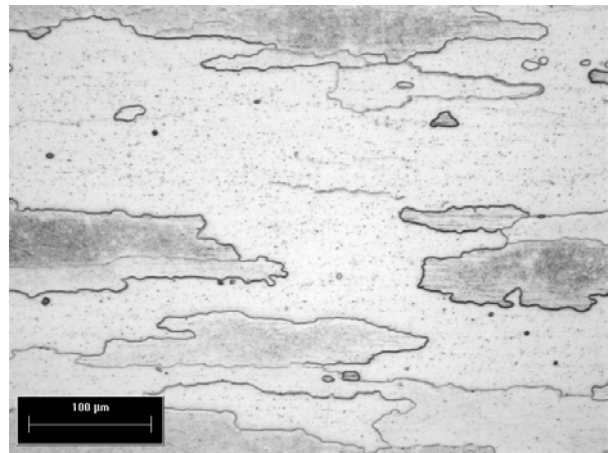


Fig. 7.11.38-MO 200x - Stato di fornitura

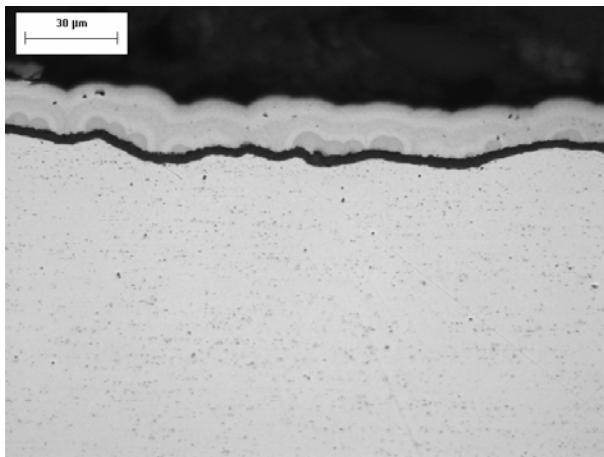


Fig. 7.11.39-MO 500x - Dopo 100 h

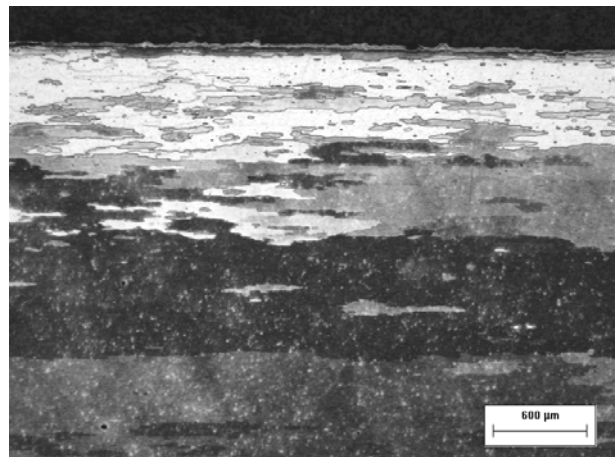


Fig. 7.11.40-MO 25x - Dopo 100 h

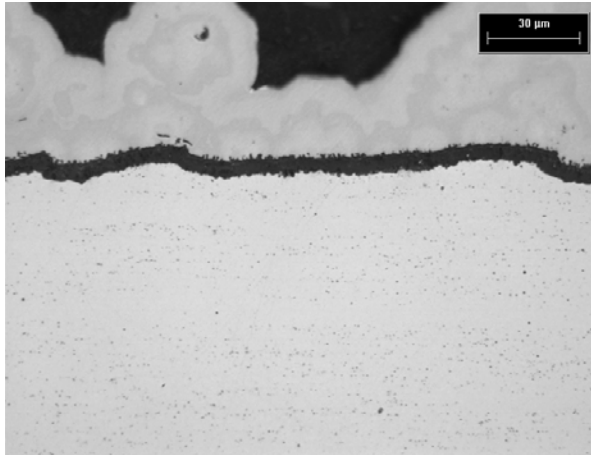


Fig. 7.11.41-MO 500x - Dopo 200 h

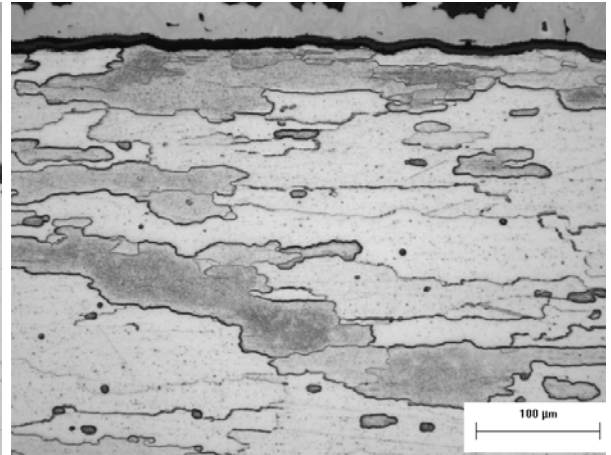


Fig. 7.11.42-MO 200x - Dopo 500 h

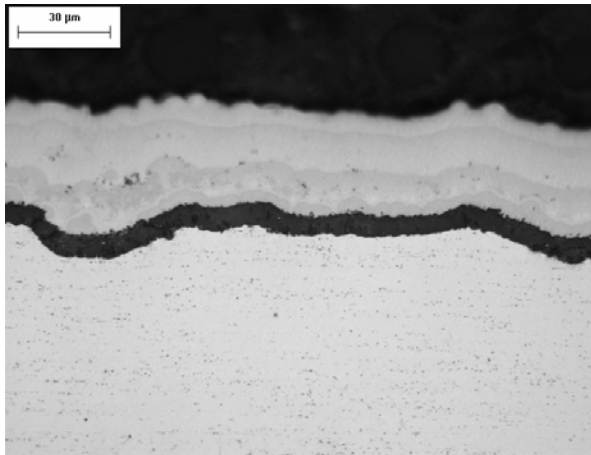


Fig. 7.11.43-MO 500x - Dopo 1000 h

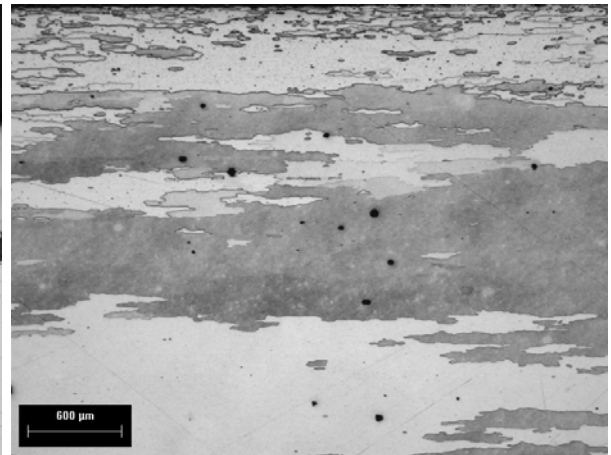


Fig. 7.11.44-MO 25x - Dopo 1000 h

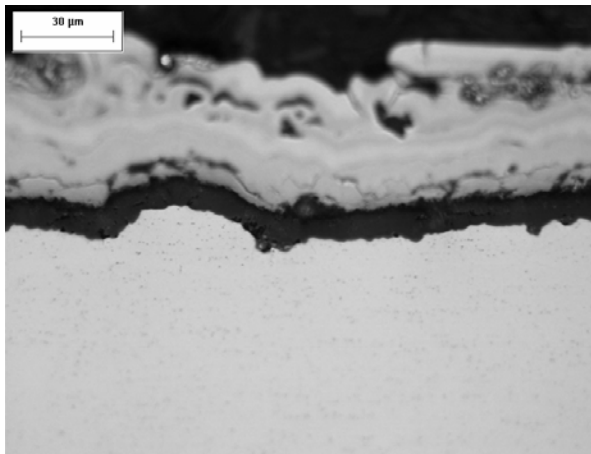


Fig. 7.11.45-MO 500x - Dopo 2000 h

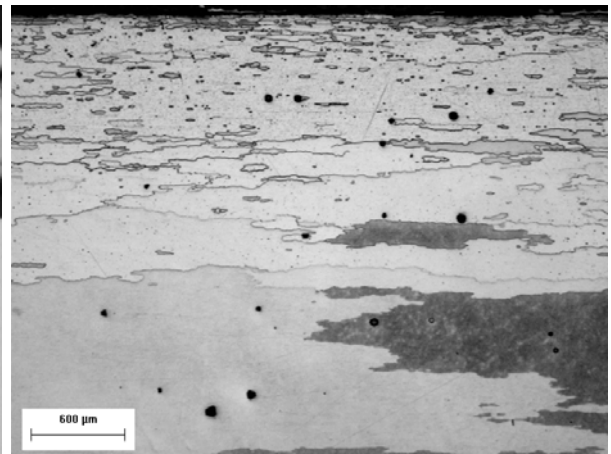


Fig. 7.11.46-MO 25x - Dopo 2000 h

In seguito all'ossidazione la scaglia di ossido superficiale si presenta ben compatta e con una crescita costante senza descagliature.

Dalla mappa rX di fig. 7.11.47 la sua composizione risulta essere di ossido di alluminio, il soggiorno ad alta temperatura non ha modificato la microstruttura del materiale.

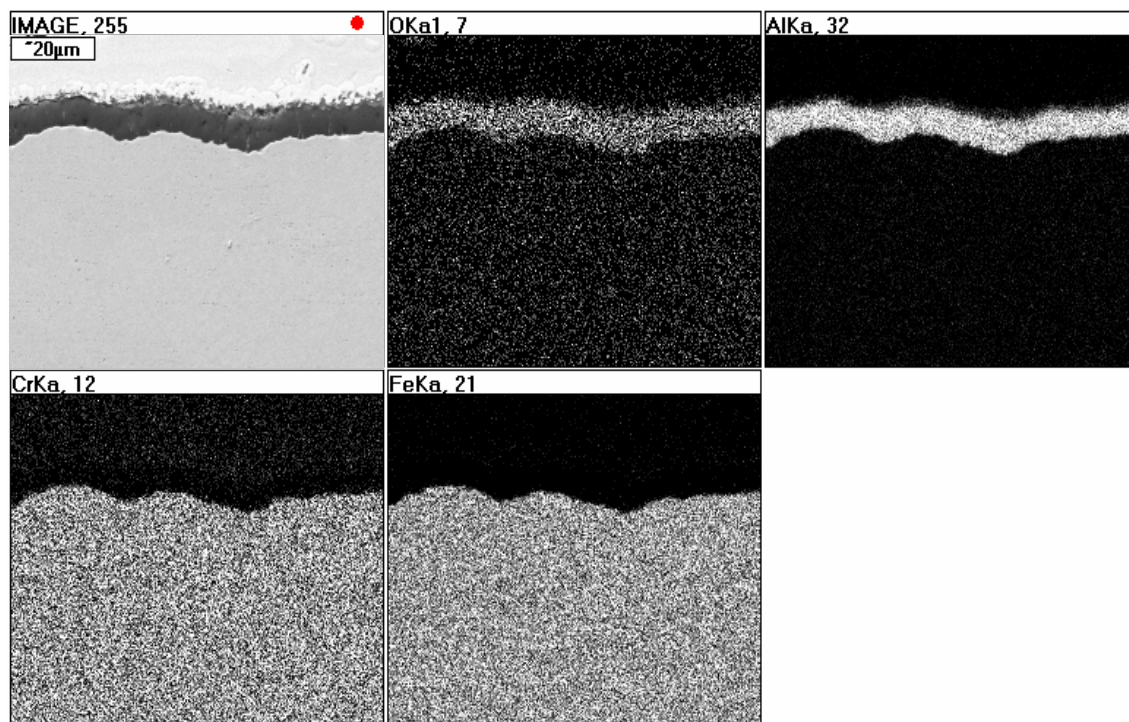


Fig. 7.11.47--SEM-BSE x1000 e mappa rX di distribuzione di O, Al, Cr, e Fe

Nella tabella 7.11.2 ed in fig. 7.11.48 sono riepilogati per i materiali Inconel 602Ca Nimonic 105 e PM 2000 testati e l'aumento percentuale di peso in funzione del tempo di prova mentre in tabella 7.11.3 ed in figura 7.11.49 è riportato per tutti i materiali esaminati lo spessore medio dello strato superficiale dell'ossido

	Aumento di peso in %			
	100	500	1000	2000
Inconel 602CA	0,07	0,14	0,12	0,05
Nimonic 105	0,05	0,006	0,12	0,14
ODS PM2000	0,05	0,09	0,12	0,15

Tabella 7.11.2 - Aumento % di peso

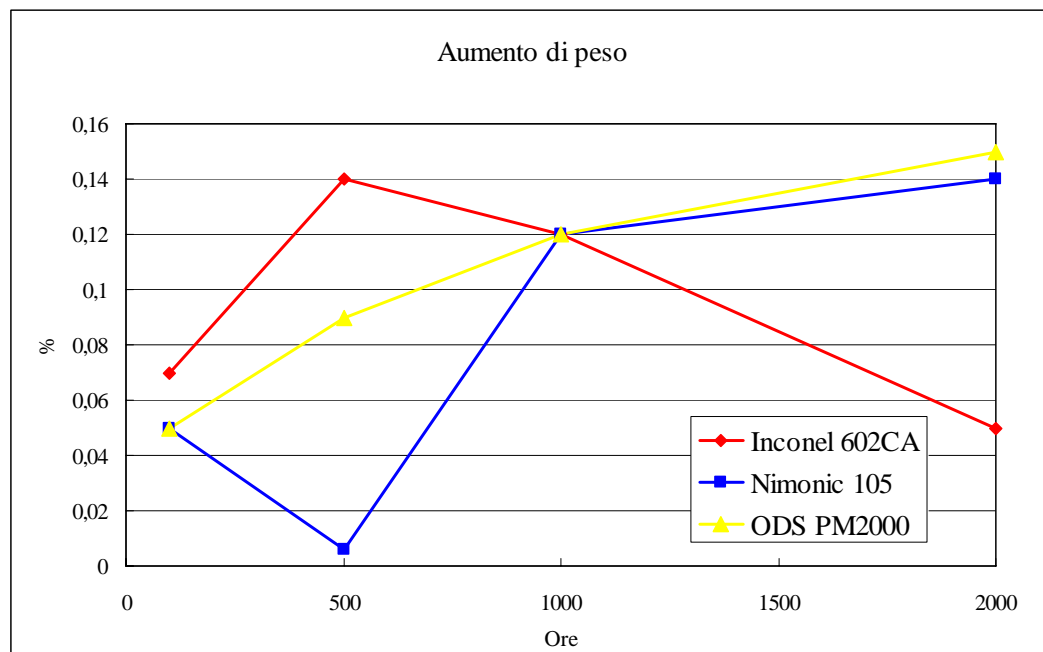


Fig. 7.11.48 Aumento in % di peso

Si può notare come l'unico materiale che non descaglia sia la lega ODS PM2000, poiché il suo peso tende ad aumentare sempre a differenza delle altre leghe. La lega 602 subisce forte descagliatura come visibile dalle micrografie

Lo spessore dell'ossido delle leghe tende ad aumentare con il crescere del tempo di esposizione ad alta temperatura, in maniera minore per la lega 693 e per l'ODS PM2000.

	Spessore medio ossido in μm			
	100	500	1000	2000
Inconel 602CA	8	16	16	25
Inconel 693	6	6	8	8
Nimonic 105	6	11	17	22
ODS PM2000	3	6	7	9

Tabella 7.11.3 - Spessore medio ossido in μm

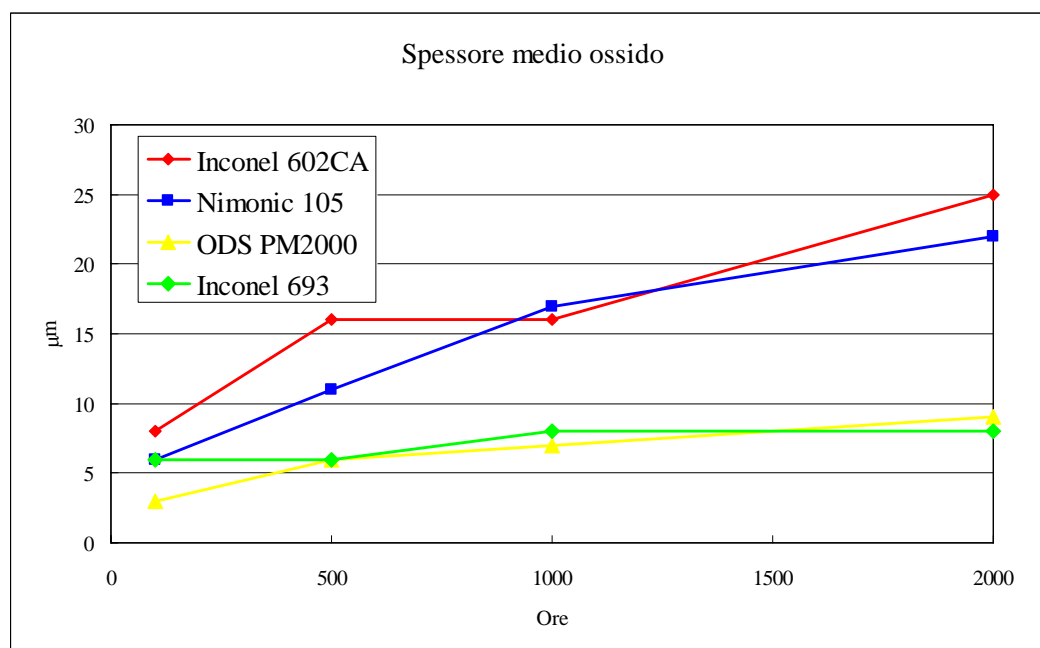


Fig. 7.11.49 Spessore medio ossido in μm

7.12 Conclusioni

Tutti i materiali testati (acciaio inossidabile AISI 304, acciaio inossidabile AISI 321, acciaio inossidabile AISI 310, superlega Alloy 600 e superlega Alloy 800H) sono risultati adatti ad essere impiegati alla temperatura di 750°C.

Gli acciai AISI 304 e AISI 321 non sono risultati idonei all'impiego alla temperatura di 950°C; diversamente l'acciaio AISI 310 e le superleghe Alloy 600 e Alloy 800H hanno presentato una migliore resistenza all'ossidazione a 950°C, dimostrandosi adatti ad essere messi in esercizio a tale temperatura. La superlega Alloy 600 è il materiale che ha fornito i migliori risultati in assoluto a tale temperatura.

Al termine della caratterizzazione dei materiali a 750 e a 950°C si è proseguito nel lavoro di sperimentazione con una campagna di prove a 1050°C. Le leghe scelte ovvero l'Inconel 602CA e l'Inconel 693 e il Nimonic 105 sono tutte a base nichel, come la Alloy 600 che nella sperimentazione a 950° aveva fornito ottimi risultati, ma si è preferito escluderla a favore delle altre per via della presenza in queste di una maggiore quantità di alluminio e cromo come alliganti, elementi necessari per la formazione della scaglia protettiva; in più si è testata la lega ODS PM2000 come rappresentativa delle leghe ODS.

La lega ODS PM 2000 al termine della prova dopo 2000 ore di ossidazione in aria ha mostrato senza dubbi di essere la migliore per impiego a temperatura superiore a 1000°C, tale lega inoltre per via della presenza di ossidi dispersi dovrebbe garantire proprietà meccaniche migliori delle superleghe a base nichel.

Poiché le prove di ossidazione sono state eseguite al fine di realizzare uno screening preliminare per delle prove di corrosione, resta da verificare la validità dei risultati ottenuti in un ambiente caratterizzato dalla presenza di numerosi elementi aggressivi oltre che una elevata temperatura.

Fra le leghe a base nichel quella di nuova formulazione ossia l'Inconel 693 ha dato risultati migliori ovvero ha formato una scaglia di allumina sufficientemente compatta ma ha presentato un notevole ingrossamento del grano che potrebbe averne pregiudicato la resistenza meccanica, mentre il Nimonic 105 e l'Inconel 602CA hanno dato dei risultati meno soddisfacenti.

Bibliografia

- [1] Verink D., *Corrosion Economic Calculations*, ASM Handbook, 13, 9th ed., Corrosion, ASM International.
- [2] ANSI Standard Z94.5 (latest revision), *Engineering Economy*, American National Standard Institute, New York.
- [3] Lai G. Y., *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, Materials Park, Ohio, American Society for Metals, 1990.
- [4] Tillack D. J., and Guthrie, J. E., *Wrought and Cast Heat-Resistant Stainless Steels and Nickel Alloys for the Refining and Petrochemical Industries*, NiDI Technical Series 10071, Toronto, Canada, Nickel Development Institute, 1992.
- [5] Bayer G. T., *Vapor Aluminum Diffused Steels for High-Temperature Corrosion Resistance*, *Materials Performance*, 34:34–38, 1995.
- [6] Rapp R. A., and Zhang Y. S., *Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies*, *Journal of Materials* 47–55, 1994.
- [7] Koger J. W., *Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Molten Salts*, in *Metals Handbook: Corrosion*, Metals Park, ASM International, 1987, pp. 50–55.
- [8] Tortorelli P. F., *Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Liquid Metals*, in *Metals Handbook: Corrosion*, Metals Park, ASM International, 1987, pp. 56–60.
- [9] Bale C. W., Pelton A. D., and Thompson, W. T., *Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (F*A*C*T) (2.1)*, Montreal, Canada, Ecole Polytechnique/McGill University, 1996.
- [10] RAC, *Fault Tree Analysis Application Guide*, Rome N.Y., Reliability Analysis Center, 1990.
- [11] Staehle R. W., *Understanding Situation-Dependent Strength: A Fundamental Objective in Assessing the History of Stress Corrosion Cracking, in Environment- Induced Cracking of Metals*, Houston, Tex., NACE International, 1989, pp. 561–612.
- [12] Dahl O. J., and Nygaard K., *SIMULA An Algol Based Simulation Language*, *Communications of the ACM*, 9:671–678, 1966.

- [13] Scott P. J. B., and Davies M., *Survey of Field Kits for Sulfate Reducing Bacteria, Materials Performance*, 31:64–68, 1992.
- [14] Palmer J. D., *Environmental Characteristics Controlling the Soil Corrosion of Ferrous Piping*, Chaker V., and Palmer, J. D. (eds.)
- [15] Bianchetti R. L., *Corrosion and Corrosion Control of Prestressed Concrete Cylinder Pipelines—A Review, Materials Performance*, 32:62–66, 1993.
- [16] Fasulo E. J., *Infrastructure: The Battlefield of Corrosion*, in Chaker, V. (ed.), *Forms and Control for Infrastructure*, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1992.
- [17] Nürnberger U., *Stainless Steel in Concrete—State of the Art Report*, London, The Institute of Materials, European Federation of Corrosion, 1996.
- [18] John R. C., *Compilation and Use of Corrosion Data for Alloys in Various High-Temperature Gases*, Corrosion 99 Paper 99073. Houston, Tex., NACE International, 1999.
- [19] Gaskell D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, New York, McGraw-Hill, 1981.
- [20] Birks N., and Meier G. H., *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, London, Edward Arnold, 1983.
- [21] Jones D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, Upper Saddle River, N.J., Prentice Hall, 1996.
- [22] Fontana M. G., *Corrosion Engineering*, New York, McGraw Hill, 1986.
- [23] Lai G. Y., *High-Temperature Corrosion: Issues in Alloy Selection, Journal of Materials*, 43:11, 54–60, 1991.
- [24] Bornstein N. S., *Reviewing Sulfidation Corrosion—Yesterday and Today, Journal of Materials* 37–39, 1996.
- [25] Rapp R. A., *High Temperature Corrosion*, Washington, D.C., The American Chemical Society, 1980.
- [26] Yau T. L., and Webster, R. T., *Metals Handbook : Iron*. Metals Park, Ohio, ASM International, 1987, pp. 722–724.
- [27] *Iron Data*, www.rembar.com/tech2.htm, 2005
- [28] *Metals Handbook: Chrome*. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1991.
- [29] *Weldability of materials: Aluminum alloys*; www.twi.co.uk, 2005.

- [30] *Titanium Industries Data and Reference Guide*. Titanium Industries Inc, Morristown N.J., 1998.
- [31] *Weldability of Materials: Titanium and Titanium Alloys*. www.twi.co.uk/bestprac/jobknol/jk24.htm, 1998.
- [32] *Titanium and Its Alloys*, <http://www.titanium.org/alloychartext.html>, 10-24-1996.
- [33] *Corrosion Resistance of Titanium*. Denver, Colorado, Titanium Metals Corporation (TIMET), 1997.
- [34] Cotton J. B., and Hanson B. H., *Titanium and Zirconium*, in Shreir, L. L., Jarman, R. A., and Burstein, G. T. (eds.), *Corrosion Control*. Oxford, UK, Butterworths Heinemann, 1994, pp. 5:36–5:59.
- [35] *Manganese* http://www.metallogic.be/MatWeb/reading/m_zr.htm, 2005.
- [36] *Tungsten Properties and Applications*, Albany, Ore., Teledyne Wah Chang Albany, 2005.
- [37] Craig B. D., and Anderson D. S., *Handbook of Materials*. Materials Park, Ohio, ASM International, 2005.
- [38] *Nichel*, Avesta, Sweden, Avesta Materials, 2005.
- [39] *Nichel*, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1999, pp. 5–17.
- [40] Technical Series 10071, Toronto, Canada, Nickel Development Institute, 1992.
- [41] Chawla S. L., and Gupta, R. K., *Materials Selection for Corrosion Control: Yttria*. Materials Park, Ohio, ASM International, 1993.
- [42] Parkins R. N., *An Overview-Prevention and Control of Stress Corrosion Cracking*, *Materials Performance* 24(8):9–20, 1985.
- [43] Hartt W. H., *A Critical Evaluation of Cathodic Protection for Prestressing Steel in Concrete*, in Page, C. L., Treadaway, K. W. J., and Bamforth, P. B. E. (eds.), *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, London, Applied Science, 1990, pp. 524.
- [44] Parkins R. N., Elliot P.F., *International Approaches to Reducing Corrosion Costs II*, NACE Symposium, NACE, Houston.
- [45] Parkins R. N., *International Approaches to Reducing Corrosion Costs*, NACE Symposium, Houston, TX, March 1986.

- [46] Korb L.J., Morant C.A., Calland R.M., and Thacher C.S., *The Shuttle Orbiter Thermal Protection System*, *ceram. Bull.*, Vol. 60, 1981, p. 1188-1193.
- [47] Asbhy M.F., *Materials and process selection Charts*, Pergamon Press, 1992, p. 13.
- [48] *Corrosione e protezione dei metalli in ambienti naturali ed industriali, corso di aggiornamento, Criteri per la scelta dei materiali*, AIM Centro di Studio Corrosione dell'Associazione Italiana di Metallurgia, 1995.
- [49] Dillon C. P., *Forms of Corrosion: Recognition and Prevention*, Houston, NACE International, 1982.
- [50] Komorowski J. P., Krishnakumar S., Gould R. W., et al., *Double Pass Retroreflection for Corrosion Detection in Aircraft Structures*, *Materials Evaluation* 80–86, 2003.
- [51] Oldfield J. W., *Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion*, Hack H. P. (ed.), *Galvanic Corrosion*, Philadelphia, American Society for Testing of Materials, 5–22.
- [52] Staehle R. W. and Wang K.C, *Predicting the Performance of Pipelines*, *International Conference on Pipeline Reliability*, VII-1-1-VII-1-13. Ottawa, 1992.
- [53] Szklarska-Smialowska Z., *Pitting Corrosion*, NACE International, Houston, 1986.
- [54] Grauer, R., Moreland, P. J. and Pini, G., *A Literature Review of Polarisation Resistance Constant (B) Values for the Measurement of Corrosion Rate*, Houston, NACE International, 1982.
- [55] Silverman D.C., *Tutorial on Cyclic Potentiodynamic Polarization Technique*, in *Corrosion* 98, Houston, NACE International.
- [56] Zeller R. L. and Savinell R. F., *Corrosion Science*, 1986.
- [57] Hladky K., Callow L. M. and Dawson J. L., *British Corrosion Journal*, 1980.
- [58] De Levie R., *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 1969.
- [59] Hladky K., and Dawson, J. L., *Corrosion Science*, 1981.
- [60] Wildey J. F., *Aging Aircraft*, *Materials Performance*, 29:80–85, 1990.
- [61] *High-Temperature Alloys Fabrication Guide—Heat Treatment*, <http://www.haynesintl.com/Fabric/FBht.html>

- [62] Weast R.C., *Physical Constants of inorganic compounds, Handbook of chemistry and physics*, 6th ed. 1984, p. b68-b161.
- [63] *Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*, in *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1997.
- [64] Stickler D. R., *Corrosion of Cast Irons*, in *Corrosion*. Metals Park, Ohio, ASM International, 1988, pp. 566-572.
- [65] Asphahani A. I., *Metals Handbook: Corrosion*. Metals Park, Ohio, ASM International, 1987.
- [66] Gaskell, D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, New York, McGraw-Hill, 1981.
- [67] Lai, G. Y., *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, Materials Park, Ohio, American Society for Metals, 1990.
- [68] Scott, P. J. B., and Davies, M., *Materials Performance*, 64–68 (1992).
- [69] Di Caprio G., *Gli Acciai Inossidabili*, III Ed. in lingua italiana, Hoepli - Milano 1997.
- [70] Di Caprio G., *Los Aceros Inoxidables*, II Ed. in lingua spagnola, Grupinox - Barcelona 1999.
- [71] Clobberly W. H., Unterweiser P. M., Benjamin D., Craig W. Kirkpatrick, Vicki Knoll, Nieman K., *Metals Handbook* Ninth Edition.
- [72] <http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/material/>
- [73] Birks N. and Meier G. H., *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, London, Edward Arnold, 1983.
- [74] *Manuale dell'Ingegnere Meccanico*, Editore Urlico, Hoepli Milano.
- [75] Peckner D., I.M. Bernstein, *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill Book Company.
- [76] Davidson R. M., and Redmond J. D., *Practical Guide to Using Duplex Stainless Steel*. NiDI Technical Series 10044, Toronto, Canada, Nickel Development Institute, 1990.
- [77] Gunn R. N., *Duplex Stainless Steels*. Cambridge, UK, Abington Publishing, 1997.
- [78] Morral F.R., *Testing of superalloys, properties and selection: Stainless Steels, tool materials and special purpose metals*, Vol 3, Metals Handbook, American society of metals 1980 pag 229-237.

- [79] Worrell, W. F., *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures*, New York, Plenum Press.
- [80] Jones D. A., *Principles and Prevention of Corrosion*, Upper Saddle River, N.J., Prentice Hall, 1996.
- [81] Roharbach K.P., *Trends in high temperature alloys*, Adv. Mater. Proc., Vol. 148, oct. 1995, pag 37-40.
- [81] Sedriks A. J., *Corrosion of Stainless Steels*, New York, John Wiley, 1979.
- [83], *Heat resistant materials*, edited by J.R. Davis ASM Specialty Handbook.
- [84] Special Metals, Special Metals Products, Aerospace Industry Materials, *ODS Superalloys* , <http://www.specialmetals.com/>
- [85] Donachie Jr. M. J., *Introduction to Superalloys*, in *Superalloys Source Book*, Materials Park, Ohio, American Society for Metals, 1984, pp. 3–19.
- [86] Asphahani A. I., *Corrosion of Nickel-Base Alloys*, in *Metals Handbook Corrosion*.
- [87] *Nichel and Nickel Alloys*, <http://www.twi.co.uk/bestprac/jobknol/jk22.htm>, 2005.
- [88] Decker R. F., Sims C. T., *The Metallurgy Of Nickel-Base Alloys*, *Superalloys* , Chester T. Sims and William C. Hagel.
- [89] *Superalloys, A Technical Guide*, Elihu F. Bradley – ASM International.
- [90] Sullivan C. P., Donachie Jr. M. J., *Some Effects Of Microstructure On The Mechanical Properties Of Nickel-Base Superalloys*, *Source Book on Materials for Elevated-Temperature Applications*, American Society for Metals.
- [91] Cahn R. W., Evans A. G., McLean M., *High-Temperature Structural Materials*, Chapman & Hall for The Royal Society.
- [92] Durand-Charre M., *The Microstructure Of Superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers.
- [93] Goldhoff R.M. and Woodford D.A., *The evaluation of creep damage*, STP 515, American society of mechanical engineers, 1982.
- [94] Birks N. and Meier G.H., *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Edward Arnold, London, 1983.
- [95] Mevrel R., Duret C., and Pichoir R., *Cementation Processes*, Materials Science and Technology, 2:201, 1986.

- [96] *Bucket with a Chromium Reinforced Aluminide*, Eighth National Research Council of Canada Symposium on Industrial Application of Gas Turbines, 1989, Ottawa, Canada, National Research Council of Canada.
- [97] Copley S. M. and Kear B. H., *A Dynamic Theory Of Coherent Precipitation Hardening With Application To Ni Base Superalloy*, Transaction of AIME, Vol. 239, 1967.
- [98] Decker R. F. and Mihalisin J. R., *Hardened Nickel Alloy*, ASM Transaction Quarterly, Vol. 62, n° 2, June, 1969.
- [99] Stephen D. Antolovich and Campbell J. E., *Fracture Properties Of Superalloys, da Application of Fracture Mechanism for Selection of Metallic Structural Materials*, American Society for Metals, 1982, p. 253-310.
- [100] Earl W. Ross And Chester T. Sims, *Nickel-Base Alloys, in Superalloys*, Cap.4.
- [101] Gessinger G. H., *Recent Developments In Powder Metallurgy Of Superalloy*, Powder Metallurgy International, Vol. 13, 1981, p. 93-101.
- [102] Decker R. F., *Strengthening Mechanisms In Nickel-Base Superalloy*, Climax Molybdenum Company Symposium, Zurich, 1969.
- [103] *Superalloys, A Technical Guide*, Elihu F. Bradley – ASM international, 1989.
- [104] Chang W. H., *Tensile Embrittlement Of Turbine Blade Alloys After High Temperature Exposure, Superalloys Processing*, Section V, MCIC-72-10, Metals and Ceramics Information Center, Battelle, Columbus, OH, 1972.
- [105] Gell M., Duhl D.N. and Giamei A.F., *The development of single crystal superalloy turbine blades*, Pratt & Whitney Aircraft Group, 1980, p. 205-214.
- [106] Decker R. F. and Sims C. T., *The Metallurgy Of Ni Base Superalloys, in Superalloys*, Sims and Hagel, John Wiley and Sons, New York, 1972.
- [107] Redolfi A., Soraperra G., Zanoni L., Zuech N., *Trattamenti Termici e Proprietà di Superleghe: Effetto degli aspetti Microstrutturali*, Scienza e Tecnologia Dei Materiali Aeronautici e Aerospaziali - Dr. Stefano Gialanella.
- [108] Chester T.S., Hagel W.C.: *The Superalloys*. John Wiley Sons, New York, Londra, Sydney, Toronto 1972.
- [109] Bradley E.F., *Source book on materials for elevated temperatures*, American Society for Metals-ASM, 1979.
- [110] Klastrom D.L., U.S., *Oxidation resistant Nickel Alloy*, oct 1994.

- [111] Benjamin S., *Mechanical Alloying - A Perspective*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988.
- [112] Benn M., Mirchandani P.K., *Dispersion Strengthening by Mechanical Alloying*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988.
- [113] Jongenburger C.P., Singer R.F., *Recrystallization of ODS Superalloys*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988.
- [114] Artz E., *High-Temperature Properties of Dispersion Strengthened Materials Produced by Mechanical Alloying: Current Theoretical Understanding and Some Practical Implications*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988.
- [115] Whittenberger J.D. (NASA - Lewis Research Center, Cleveland), *Properties of Oxide Dispersion Strengthened Alloys*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988.
- [116] Elzey D.M., Artz E., *Analysis and Modelling of the Creep-Fatigue Behaviour of Oxide Dispersion Strengthened Superalloys*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988.
- [117] Angermann H.H., Nishi K., Aono Y., Ingaki M., Kodama H., *Evolution of Oxides on Ni-Base ODS Superalloys*, Oxidation of Metals, Vol. 48, Nos. 1/2, 1997.
- [118] Weinbruch S., Anastassiadis A., Ortner H.M., Martinez H.P., Wilhartitz P., *On the Mechanism of High-Temperature Oxidation of ODS Superalloys: Significance of Yttrium Depletion Within the Oxide Scales*, Oxidation of Metals, Vol. 51, Nos. 1/2, 1999.
- [119] De Mestral B., Eggeler G., Klam H.J., *On the Influence of Grain Morphology on Creep Deformation and Damage Mechanisms in Directionally Solidified and Oxide Dispersion Strengthened Superalloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A, 1996.
- [120] Muller F.E.H., Heilmaier M., Schultz L., *LCF and Microstructure of the ODS Nickel-Base Superalloy PM 1000 at 1123K, Microstructure and Mechanical Properties of Metallic High-Temperature Materials*, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) - Research Report, Wiley-VCH, 1999.
- [121] *Special Metals*, Special Metals Products, Aerospace Industry Materials, ODS Superalloys, sito internet: <http://www.specialmetals.com/>

- [122] Sims C. T., Stoloff N. S., Hagel W. C., *Superalloys II – High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*, Wiley, 1987.
- [123] Benjamin J. S., *Mechanical Alloying - A Perspective*, New Materials by Mechanical Alloying Techniques, E. Artz and L. Schultz editors, DGM, 1988
- [124] Sims C. T., Hagel W. C., *The superalloys*, Wiley.
- [125] Gessinger G. H., *Recent developments in powder metallurgy of superalloy*, Powder Metallurgy International, vol. 13, 1981.
- [126] Nelson W.A., Orestein R.M., Di Mascio P.S. e Johnson C.A., *Development of advanced thermal barrier coatings for severe environment*, Int. Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Houston,. 1995.
- [127] Bürgel R., Kvernes I., *Thermal barrier coatings, Proceedings of the Conference on High Temperature Alloys for Gas Turbines and other Applications*, Liegi, 1986, 327-341.
- [128] Sheffler K.D., Gupta D.K., *Current status and future applications on thermal barrier coatings*, *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, vol. 110: 605-609, 1988.
- [129] Molloy W.J., *Investment-cast superalloys a good investment*, *Advanced Materials & Process*, 10/90:23-30, 1990.
- [130] Mauro M., *Caratterizzazione meccanica e microstrutturale di rivestimenti in carburi metallici per applicazioni in campo energetico*, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Genova: 29-33; 127-139, 1993.
- [131] Rutili G., *Processi di deposizione di rivestimenti termici ed antiusura*, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Genova.
- [132] Gualco G.C., Rosatelli F., *Schermi termici per la protezione di componenti di turbine a gas*, doc. interno Ansaldo Ricerche: 2:9, 1998.
- [133] Heat-resistant Materials, J.R. Davis ed., ASM International.
- [134] ASTM Designation G1-90, 35.
- [135] Cordano E., *Comportamento a ossidazione dei materiali candidate per la costruzione delle tubazioni per il trasporto di aria comburente per un forno fusore del vetro*, doc. interno Ansaldo Ricerche, 2003.